

**Systematische Untersuchungen
zur Multi-Elementanreicherung
aus reinen Metallen
durch partielle reduktive Fällung der Matrix**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Klaus Musaick
aus Witten

Bochum 1989





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Systematische Untersuchungen
zur Multi-Elementanreicherung
aus reinen Metallen
durch partielle reduktive Fällung der Matrix**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Klaus Musaick

aus Witten

Bochum 1989

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Roth
Referent:	Prof. Dr. Jackwerth
Korreferent:	Prof. Dr. Bergmann
3. Prüfer:	Prof. Dr. Richtering

eingereicht am:	21.11.1988
mündliche Prüfung am:	03.02.1989

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.01.1978 bis zum 31.03.1984 in der Arbeitsgruppe Mikro- und Spurenanalyse der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Jackwerth danke ich herzlich für die Themenstellung, für sein förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit und die stets wohlwollende Betreuung, die auch durch die Aufnahme meiner beruflichen Tätigkeit nach Abschluß der Untersuchungen unbeeinflußt blieb.

Für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Die Anwendung und Kontrolle der erarbeiteten Arbeitsvorschriften wurde mir durch die Teilnahme an Sitzungen, Diskussionen und Ringversuchen der Arbeitsausschüsse "Blei" und "Kupfer" der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, GDMB, ermöglicht.

Für die Mithilfe bei der Durchführung einiger Versuchsreihen danke ich Frau Baumgart und Frau Ismeier sowie den Herren Danz, Dungs und Linke aus der Arbeitsgruppe Mikro- und Spurenanalyse der Fakultät für Chemie.

Für die Ausführung mikroskopischer, emissionsspektrometrischer, röntgenstrukturanalytischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen zur Zusammensetzung von Kollektorniederschlägen danke ich Frau Mones, Herrn Ko und Herrn Prof. Dr. Broekaert vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, Herrn Dr. Beske von der Zentralabteilung für Chemische Analysen der Kernforschungsanlage Jülich, Herrn Dr. Oehlschlegel vom Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum und Herrn Michels vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum.

Mein besonderer Dank gilt meiner Mutter, deren persönlicher Verzicht und stetige Fürsorge mir den Zugang zum Hochschulstudium ermöglicht hat und meiner Frau, die unter Aufnahme erheblicher Belastungen mich mit viel Verständnis bei meiner Arbeit unterstützt hat.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. AUFGABENSTELLUNG	6
3. NATRIUMTETRAHYDRIDOBORAT ALS REDUKTIONSMITTEL	6
3.1 Reduktive Fällung von Metallen mit NaBH_4	10
3.2 Probleme der Spuren-Matrix-Trennung durch partielle reduktive Fällung	12
3.3 Analytische Anwendung	14
4. SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR REDUKTIVEN SPUREN-MATRIX-TRENNUNG	15
4.1 Silber	17
4.1.1 Arbeitsparameter für die Anreicherung und Bestimmung der Platinelemente in Silber-Metall	18
4.1.2 Versuche zur Analyse von Rohsilber	20
4.2 Kupfer	21
4.2.1 Optimierung der Anreicherungsparameter	24
4.2.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	24
4.2.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	28
4.2.1.3 Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	30
4.2.1.4 Einfluß der Spurengehalte auf die Kollektorfällung	31
4.2.1.5 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale	34
4.2.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Pd und Pt in Kupfer-Metall bzw. in Materialien mit Kupfer als Hauptbestandteil	36
4.2.2.1 Arbeitsvorschrift	37
4.2.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens	38
a) Präzision der Kollektorfällung	38
b) Präzision des Fällungs-pH-Wertes	39

	Seite
c) Präzision der Anreicherungsausbeuten	39
d) Nachweisgrenzen	40
4.2.2.3 Analyse technischer Produkte	40
a) Kupfer-Metall	40
b) Kupferstein	41
4.3 Bismut	42
4.3.1 Optimierung der Arbeitssparameter	43
4.3.1.1 Einfluß der Acidität auf die Kollektorfällung	43
4.3.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	44
4.3.1.3 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale	46
4.3.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Pd und Pt in Bismut-Metall	48
4.3.2.1 Arbeitsvorschrift	49
4.3.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens	49
a) Präzision der Kollektorfällung	50
b) Präzision des Fällungs-pH-Wertes	51
c) Präzision der Anreicherungsausbeuten	51
d) Nachweisgrenzen	53
4.3.2.3 Analyse technischer Produkte	53
a) Bismut-Metall (Degussa)	53
b) Bismut-Metall (E. Merck)	54
4.4 Blei	55
4.4.1 Optimierung der Arbeitssparameter	56
4.4.1.1 Einfluß der Acidität auf die Kollektorfällung	56
4.4.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	57
4.4.1.3 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale	60
4.4.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cu und Pd in Blei-Metall bzw. Materialien mit Blei als Hauptbestandteil. Blei als Hilfskollektor	62
4.4.2.1 Arbeitsvorschrift	63
4.4.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens	64
a) Präzision der Kollektorfällung	64
b) Präzision der Anreicherungsausbeuten	65
c) Nachweisgrenzen	67

III

	Seite
4.4.2.3 Analyse technischer Produkte	67
a) Feinblei (GDMB-Ringversuch)	68
b) Feinblei (Berzelius-Bleihütte, Stolberg/Rhld.)	68
c) Bleireguli (Preussag-Boliden-Blei GmbH, Nordenham)	69
d) Bleiglas (Schott Glaswerke, Mainz)	70
e) Selektive Anreicherung der Elementspuren Ag, Au, Bi, Cu, Pd und Pt aus Lösungen von Zinknitrat durch reduktive Fällung von Blei als Hilfskollektor	72
4.5 Zinn	74
4.5.1 Optimierung der Arbeitssparameter	74
4.5.1.1 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	75
4.6 Nickel	77
4.6.1 Optimierung der Arbeitssparameter	80
4.6.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	81
4.6.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	85
4.6.1.3 Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	87
4.6.1.4 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale	91
4.6.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl aus Nickel-Metall	95
4.6.2.1 Arbeitsvorschrift	96
4.6.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens	97
a) Präzision der Kollektorfällung	98
b) Präzision des Fällungs-pH-Wertes	98
c) Präzision der Anreicherungsausbeuten	99
d) Nachweisgrenzen	102
4.6.2.3 Analyse technischer Produkte	103
a) Nickel-Metall (Riedel-de Häen)	103
4.7 Cobalt	104
4.7.1 Optimierung der Arbeitssparameter	108
4.7.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	108

		Seite
4.7.1.2	Einfluß des NaBH ₄ -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	114
4.7.1.3	Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	117
4.7.1.4	Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale	121
4.7.2	Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl aus Cobalt-Metall	124
4.7.2.1	Arbeitsvorschrift	124
4.7.2.2	Statistische Daten des Analysenverfahrens	125
	a) Präzision der Kollektorfällung	126
	b) Präzision der Anreicherungsausbeuten	126
	c) Nachweisgrenzen	128
4.8	Cadmium	129
4.9	Eisen	131
4.9.1	Optimierung der Arbeitssparameter	132
4.9.1.1	Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	133
4.9.1.2	Einfluß des NaBH ₄ -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	136
4.9.1.3	Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten	141
4.9.1.4	Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale	145
4.9.2	Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl aus Eisen-Metall	149
4.9.2.1	Arbeitsvorschrift	149
4.9.2.2	Statistische Daten des Analysenverfahrens	150
	a) Präzision der Kollektorfällung	151
	b) Präzision des Fällungs-pH-Wertes	151
	c) Präzision der Anreicherungsausbeuten	151
	d) Nachweisgrenzen	154
5.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	155
6.	ZUSAMMENFASSUNG	159

	Seite
7. ANHANG	163
7.1. Zur Störung der AAS-Bestimmung des Platins durch Kupfer	163
7.1.1 Untersuchung chemischer Cu/Pt-Interferenzen in der Flamme	163
7.1.2 Einfluß der Flammentemperatur auf das durch Kupfer gestörte Pt-Signal	166
7.1.3 Einfluß von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ auf das AAS-Signal von Kupfer	167
7.1.4 Beeinflussung der Signale von Pd, Ru und Rh durch äquimolare Kupfermengen	168
7.2 Analyse des aus Lösungen von Cu^{2+} -Salzen gefällten Kollektors	169
7.2.1 Bestimmung des Cu-Gehaltes	169
7.2.2 Phasenanalyse des ausgefällten Kollektors	170
7.2.3 Versuche zur quantitativen Bestimmung der Komponenten des Kollektors durch selektive Oxidation; Beobachtungen zum Reaktionsverhalten	172
7.2.4 Untersuchungen zur Erhöhung des Metall-Anteils im Kollektor	176
7.2.5 Bestimmung des Cu^0 - bzw. Cu^{I} -Gehaltes; Borbestimmung mittels ICP-OES	177
7.3 Darstellung von reinem Cu-Metall durch partielle reduktive Fällung	178
7.4 Untersuchungen zum Fällungsverhalten der "Borid"-bildenden Elemente Cobalt, Nickel und Eisen	182
7.4.1 Untersuchung des Systems Nickel/Eisen	183
7.4.2 Untersuchung des Systems Cobalt/Eisen	185
7.4.3 Untersuchung des Systems Nickel/Cobalt	187
7.5 Arbeitsvorschriften	189
7.5.1 Arbeitsvorschrift I Fällung und Analyse von Kollektorniederschlägen	189
7.5.2 Arbeitsvorschrift II Analyse von Feinsilber	190
7.5.3 Arbeitsvorschrift III Analyse von Reinstkupfer	191

	Seite
7.5.4 Arbeitsvorschrift IV Analyse von Kupferstein	192
7.5.5 Arbeitsvorschrift V Analyse von Bleiglas	193
7.5.6 Lösung A (NaBH_4 -Lösung)	195
7.5.7 Lösung B (Brom/Bromwasserstoffsäure)	195
7.5.8 Meßbedingungen für die Bestimmung der Metall- spuren durch Atomabsorption	195
8. LITERATURVERZEICHNIS	197

1. EINLEITUNG

Alle auf Fällungsreaktionen basierenden Trenn- und Anreicherungsverfahren nutzen die seit vielen Jahrzehnten angesammelten umfangreichen Erfahrungen der Gravimetrie aus. Allgemeine Kenntnisse über Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten dieser Analysentechnik existieren nachweislich schon zu Beginn des 17. Jahrhunderts (1). Eine wissenschaftliche Beschreibung von Fällungsprozessen und ihre gezielte analytische Anwendung ist beispielsweise der chemischen Vorlesung von M. FLURL aus dem Jahr 1797 zu entnehmen (2). Diese historischen, vielfach aber schon recht detaillierten Kenntnisse haben ihre Gültigkeit bis heute nicht verloren; in das Grundkonzept wurde jedoch stetig eine Vielzahl von Ergebnissen eingefügt.

Zur Fällungsanalyse benutzt man im allgemeinen eine durch Auflösen der Probe erzeugte Hilfsphase, in der durch Reagenzzusatz eine zweite abtrennbare feste Phase mit der zu bestimmenden Komponente als stöchiometrisch definiertem Bestandteil abgeschieden wird. Um die Verwendbarkeit von Fällungsreaktionen zur selektiven und quantitativen Abtrennung einer Komponente abzuschätzen, können die Löslichkeitsprodukte in Frage kommender Verbindungen verwendet werden. Angestrebt werden Niederschläge von hoher Reinheit und geringer Löslichkeit, die gut und schnell von der Lösungsphase abgetrennt und in ein Wägeprodukt von definierter Stöchiometrie überführt werden können. Diese Anforderungen sind nicht immer leicht zu erfüllen. So ist beispielsweise die Löslichkeit eines Niederschlages abhängig von der Temperatur und dem Verteilungsgrad der Partikel, von bestimmten Eigenschaften der vorliegenden Ionen wie Ladung, Größe und Deformierbarkeit sowie von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt die Oberflächenenergie und damit die Löslichkeit von Niederschlägen zu (3). Dies gilt insbesondere bei Korngrößen $\leq 2\mu\text{m}$ (4). Durch Elektrolytzusatz zum Lösungssystem kann die Löslichkeit eines Stoffes gezielt verändert werden. Dabei sind die Auswirkungen sowohl von der Art des Elektrolyten als auch von der des Lösungssystems abhängig. Setzt man z.B. der wäßrigen Lösung eines Nichteлектроlyten einen Elektrolyten zu, so nimmt als Folge der Beanspruchung der Wassermoleküle die Löslichkeit des Nichteлектро-

lyten ab ("Aussalzen"). Fremdionige Zusätze zu Salzlösungen erhöhen die Aktivität und damit die Ionenstärke; daraus resultiert eine Zunahme der Löslichkeit des Salzes. Gleichionige Zusätze bewirken entsprechend dem Massenwirkungsgesetz eine Verringerung der Löslichkeit, wobei jedoch auch hier der konträre Einfluß der Ionenstärke zu berücksichtigen ist.

Aus einem Mehrkomponentensystem erhält man als Fällungsprodukt einer Komponente nur selten einen Niederschlag von hoher Reinheit und definierter Stöchiometrie. Vielmehr gelangen im allgemeinen weitere Bestandteile des Reaktionssystems mit in das Fällungsprodukt. Verantwortlich für solche "Mitreißeffekte" sind u.a. eine große spezifische Oberfläche sowie die Oberflächenzusammensetzung von Niederschlägen. So begünstigen Niederschläge von geringer Teilchengröße Adsorptionsvorgänge besonders dann, wenn die ausgefällte Verbindung heteropolar ist. Entsprechend der Adsorptionsregel von HAHN werden an Iongitter bevorzugt gittereigene oder solche Ionen adsorbiert, die mit den entgegengesetzt geladenen Gitterionen schwerlösliche bzw. wenig dissoziierte Verbindungen bilden (5). Die Molekülgröße und die Zahl der polaren Gruppen im Molekül begünstigen die Adsorption ebenso wie eine hohe Konzentration der adsorbierbaren Teilchen in der Lösung. Adsorptionsvorgänge sind besonders ausgeprägt an amorphen Niederschlägen zu beobachten. Eine große Bedeutung für Adsorptionsreaktionen haben Oberflächenladungen, die während des Fällungsprozesses an Niederschlägen entstehen können (6,7). Bei der Kontamination von Niederschlägen durch Okklusion werden Ionen oder Mutterlauge infolge raschen Kristallwachstums in Hohlräumen von Kristallaggregaten eingeschlossen. Ein Einbau gitterfremder Ionen in das Kristallgitter der gefällten Verbindung führt zur Mischkristallbildung. Dieser Vorgang wird qualitativ durch den HAHN'schen Fällungssatz (5) beschrieben; quantitative Aussagen enthalten die von NERNST (8) ("homogene Verteilung") sowie die von DOERNER und HOSKINS (9) ("heterogene Verteilung") formulierten Gesetzmäßigkeiten. Abschließend sei noch auf die Möglichkeit der Kontamination durch Oberflächenreaktionen an Niederschlägen unter Bildung weiterer schwerlöslicher Verbindungen (Chemosorption) hingewiesen.

Obwohl die Richtigkeit gravimetrischer Analysen in hohem Maße auf die chemische Reinheit der Fällungsprodukte angewiesen ist, sind die unterschiedlich verursachten Mitreißeffekte, die man häufig unter dem Begriff "Sorption" zusammenfaßt, vielfach nicht vollständig zu verhindern. Dies liegt zum Teil daran, daß die beschriebenen Mechanismen in ihrer Komplexität und Wirkungsbreite nicht überschaubar sind. Dies heißt jedoch nicht, daß es grundsätzlich ausgeschlossen ist, die Kontamination von Niederschlägen auf ein tolerierbares Maß zu reduzieren. Zum Beispiel wirken sich auf adsorptive Mitreißeffekte alle Maßnahmen abschwächend aus, die zu einer Kornvergrößerung der Niederschlagspartikel führen. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von Keimbildung und Keim- bzw. Kristallwachstum von der Ausgangskonzentration der Lösung (Übersättigung) sowie von der Löslichkeit des Niederschlages ist abzuleiten, daß nur dann vergleichsweise wenige große Kristalle entstehen, wenn die Übersättigung nicht wesentlich größer als die Löslichkeit und wenn diese möglichst groß ist (4). Fällungen aus stark übersättigten Lösungen haben die Bildung kleiner Kristalle von geringer Reinheit zur Folge. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Löslichkeit unter Verringerung der Übersättigung zu; gleichzeitig nehmen Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit ab. Andere Möglichkeiten, das Wachstum großer Kristalle zu fördern, sind die Fällung aus homogener Lösung, die Maskierung störender Komponenten sowie der Zusatz oberflächenaktiver Reagenzien (10). Eine einfache aber wirksame Methode ist die Alterung von Niederschlägen; d.h. die Kontaktierung des Bodenkörpers mit dem Reaktionsmedium bei erhöhter Temperatur: Aufgrund der differierenden Löslichkeiten gehen die kleineren Teilchen in Lösung, während die größeren weiter anwachsen. Neben der Kornvergrößerung bewirkt der Auflösungsprozeß eine Homogenisierung, da zunächst eingeschlossene kristallfremde Bestandteile wieder freigesetzt werden.

Die mit den genannten Sorptionseffekten verbundene Kontamination von Niederschlägen ist eine wesentliche Ursache für die seit langem bekannte Problematik der Anwendung von Fällungsreaktionen innerhalb spurenanalytischer Trennverfahren. Wegen der meist über mehrere Zehnerpotenzen reichenden Konzentrationsunterschiede von Spuren und Matrix werden zur Analyse vorzugsweise Verbundverfahren eingesetzt,

die aus einem kombinierten Trenn- und Anreicherungs-schritt sowie der nachfolgenden Bestimmung bestehen. Sofern Fällungsreaktionen zur Spurenanreicherung angewandt werden, sind folgende Arbeitsweisen möglich:

Fällung und Abtrennung der Matrix

In der Praxis wird diese Methode nur ungern eingesetzt (11,12,13), da der zur Fällung von Hauptbestandteilen notwendige hohe Verbrauch an Fällungsreagenz gewöhnlich eine starke Blindwertbelastung der Analyse zur Folge hat. Hohe Blindwerte und deren Streuung verschlechtern unmittelbar das Nachweisvermögen des Verbundverfahrens. Die Fällung von Hauptbestandteilen erfordert zudem große Fällungsvolumina; die dazu benötigten Gefäße verursachen - insbesondere bei geringen Spurenkonzentrationen - merkliche Adsorptionsverluste an den Gefäßwänden. Weitere Quellen für Blindwerte und Spurenverluste entstehen beim Einengen des Filtrats bzw. Zentrifugats und bei der Präparation des Spurenkonzentrats. Von entscheidender Bedeutung für Spurenverluste bei der Matrixfällung sind aber die großen Niederschlagsmengen und deren Sorptionsverhalten. Eine ausführliche Diskussion der Möglichkeiten und Probleme bei der Ausfällung von Hauptbestandteilen enthält eine Arbeit von JACKWERTH und TOWNSHEND (14).

Kollektorfreie Fällung und Abtrennung der Elementspuren

Eine kollektorfreie Fällung und Abtrennung von Elementspuren gelingt nur, wenn die Gesamtkonzentration aller reagierenden Elemente so groß ist, daß nach Zugabe des Fällungsreagenzes ein koagulierender und über feinporige Membranfilter filtrierbarer Niederschlag entsteht. Nach Untersuchungen von BERNDT und MESSERSCHMIDT (15) sind mindestens etwa 50-100 µg Gesamt-Spurenmenge erforderlich, um eine gleichzeitige Anreicherung mehrerer Elemente als Carbamidate mit hohen Ausbeuten zu erzielen. Ist dies nicht der Fall, so erhält man auch bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes allenfalls kolloide, unfiltrierbare Lösungen. Im Verbund mit einer kollektorfreien Spuren-

anreicherung erzielt man sehr nachweisstarke Analysenverfahren, da die Blindwertbelastung des Anreicherungs-schrittes gering gehalten werden kann und matrixfreie Spurenkonzentratlösungen von geringem Volumen resultieren. Die mit einer dünnen, homogenen Schicht der Spurenverbindungen gleichmäßig belegten Membranfilter können zudem als nahezu ideale Proben targets, beispielsweise für die röntgenspektrometrische Multielementbestimmung (16), verwandt werden.

Fällung und Abtrennung der Elementspuren mit Hilfe eines Kollektors

Während die sorptionsbedingte Kontamination der Niederschläge bei der Ausfällung von Hauptbestandteilen wesentliche Nachteile bewirkt, lassen sich die unterschiedlichen Mitreißeffekte bei der Kollektorfällung gezielt zur Spurenanreicherung ausnutzen. Bei dieser Arbeitstechnik wird die Probenlösung mit einigen Milligramm eines Kollektorelementes versetzt, das bei Zugabe des Fällungsmittels gleichzeitig mit den Spuren ausfällt. Der Kollektorniederschlag verteilt sich über das gesamte Fällungsvolumen und übernimmt dabei die Funktion eines "Spurenfängers". Gute Spurenfänger bestehen aus flockigen, amorphen oder mikrokristallinen Niederschlägen mit großer spezifischer Oberfläche. Als Kollektoren besonders geeignet sind dementsprechend Sulfide (HgS , CuS) und Hydroxide (Al(OH)_3 , Fe(OH)_3). In gleicher Weise können auch Chelat-Komplexe oder reduktiv ausgefällte Elemente (Se, Te) eingesetzt werden. Eine Variante dieser Technik ist die Ausfällung eines geringen Teils der Proben-Matrix als Spurenfänger ("Anfällen der Matrix").

Durch Kollektorniederschläge mitgerissen werden im allgemeinen diejenigen Spuren, die, wie das Kollektorelement, schwerlösliche Verbindungen mit dem Fällungsreagenz bilden. Vielfach erhält man auch dann bereits hohe Anreicherungsausbeuten, wenn die Spurenkonzentration so gering ist, daß die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Verbindungen bei weitem noch nicht überschritten werden. Kollektorfällungen sind gewollt unselektive und äußerst effektive Anreicherungsverfahren, die eine meist sehr umfangreiche Spurenpalette erfassen.

Nachteilig ist, daß mit dem Kollektor eine neue Matrix in die Spurenkonzentrate eingebracht wird. Deshalb kann die Anwendbarkeit dieser Methode infolge von Querempfindlichkeiten bei der Spurenbestimmung eingeschränkt sein. Vorteilhafter in dieser Hinsicht sind inerte Kollektoren wie Ionenaustauscher (17) oder Aktivkohle (18), von denen die Spuren wieder abgelöst werden können.

2. AUFGABENSTELLUNG

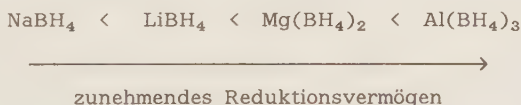
In systematischen Untersuchungen soll geprüft werden, welche Reinelemente als Probenmaterial für eine Multi-Elementanreicherung durch reduktives Anfüllen der Matrix unter Verwendung von Natriumtetrahydridoborat als Fällungsreagenz geeignet sind. Dazu sollen die Arbeitsbedingungen so optimiert werden, daß eine möglichst große Anzahl von Elementen mit hohen Ausbeuten erfaßt wird. Im Rahmen der vorhandenen Möglichkeiten sollen Aussagen über den Fällungsmechanismus gewonnen werden. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Analysenverfahren für technische Probenmaterialien unter Einschluß der Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie.

3. NATRIUMTETRAHYDRIDOBORAT ALS REDUKTIONSMITTEL

Natriumtetrahydridoborat (NaBH_4) (Natriumboranat, Natriumborhydrid) wurde erstmals durch BROWN (19,20) im Jahre 1942 dargestellt. Wegen seines selektiven Reduktionsverhaltens ist es ein in der präparativen organischen Synthese häufig benutztes Reagenz. Als nukleophiles Reduktionsmittel greift es in den Molekülen an Kohlenstoffatomen mit partieller positiver Ladung an. Anwendungsgebiet von Natriumtetrahydridoborat sind z.B. Untersuchungen an Verbindungen mit Carbonyl-Kohlenstoffatomen. Hier lassen sich mit geringem präparativen Aufwand, ohne wesentliche Nebenreaktionen und in guten Ausbeuten

Aldehyde zu primären Alkoholen, Ketone zu sekundären Alkoholen, Carbonsäurechloride zur primären Alkoholen sowie Lactone zu Dialkoholen reduzieren (21,22). NaBH_4 ist aufgrund seines sehr negativen Redoxpotentials (Literaturangaben: $E^\circ = -1,24\text{V}$ bzw. $-1,57\text{V}$ (23,24, 25)) ein sehr starkes Reduktionsmittel, das auch im Bereich der anorganischen Chemie in Redoxprozessen technische und wissenschaftliche Anwendung gefunden hat; von Bedeutung ist hierbei die hohe Wirksamkeit des Reagenzes über einen weiten pH-Bereich.

Alkali-Tetrahydridoborate sind kristalline, in zahlreichen Solventien lösliche Ionenverbindungen mit BH_4^- als komplexem Anion. Der Ionencharakter dieser Verbindungen nimmt innerhalb der Gruppe der Alkali-Metalle in der Reihenfolge der Elemente zu (26). Das Reduktionsvermögen des Boranat-Anions hängt stark vom Kation der Verbindungen ab (27):



Der Vorteil von NaBH_4 gegenüber anderen Alkali-Tetrahydridoboraten als Reduktionsmittel in wäßriger Lösung ist seine gute Löslichkeit und hohe Reaktivität, die allerdings auch seine hydrolytische Zersetzung begünstigen. Die Temperaturkurve (Abb. 1) veranschaulicht die Löslichkeit zweier kristalliner Formen von NaBH_4 (28).

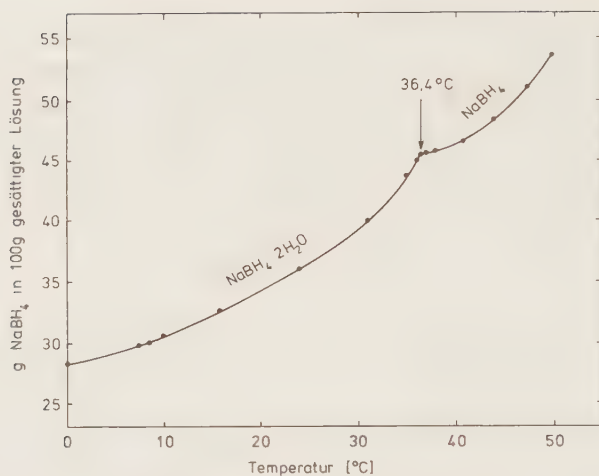


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Natriumtetrahydridoborat (NaBH_4)

Lösungen von NaBH_4 in Wasser reagieren basisch; mit fortschreitender Hydrolyse des NaBH_4 steigen die pH-Werte der Lösungen weiter an. Die Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration wirkt der Hydrolyse entgegen. Den Einfluß des pH-Wertes auf die Stabilität wäßriger NaBH_4 -Lösungen zeigt Abb. 2 (28): Die Stabilität nimmt mit dem pH-Wert zu. Für die angegebenen Lösungen wurden folgende Anfangs-pH-Werte berechnet (22):

0,10M NaBH_4 / 1,00M NaOH : pH 13,8

0,10M NaBH_4 / 0,25M NaOH : pH 13,3

0,10M NaBH_4 / 0,10M NaOH : pH 12,9

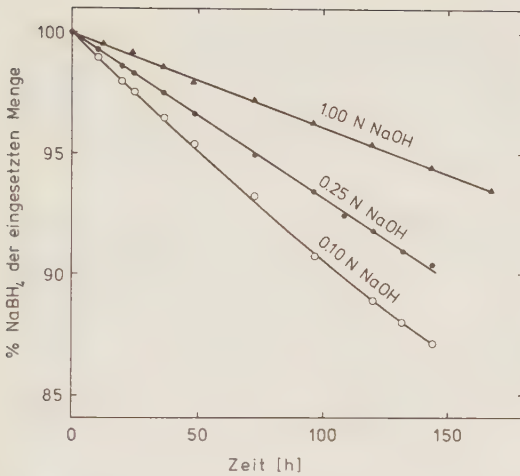


Abb. 2:
Stabilität alkalischer
Lösungen von NaBH_4 (28)
(0,10M NaBH_4 , 24,0°C)

Mit steigender Temperatur wird die Hydrolysegeschwindigkeit beträchtlich erhöht (Abb. 3).

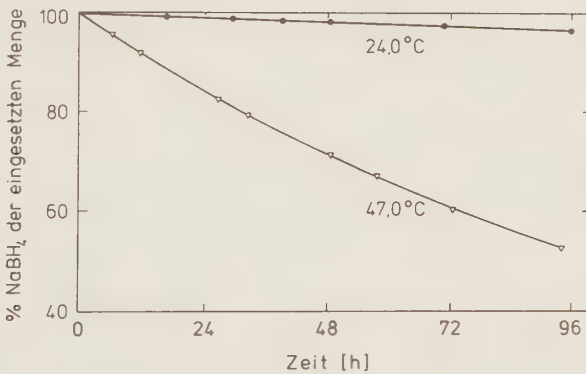


Abb. 3: Stabilität einer alkalischen Lösung
von Natriumtetrahydridoborat (28)
(0,10M NaBH_4 in 1M NaOH)

Kaliumtetrahydridoborat besitzt eine geringere Löslichkeit, ist weniger reaktionsfreudig, damit aber auch weniger hydrolyseempfindlich als NaBH_4 . Wäßrige KBH_4 -Lösungen können ohne Zersetzung der Verbindung bis zu 100°C erwärmt werden (21).

Lithiumtetrahydridoborat reagiert spontan in stark exothermer Reaktion mit Wasser bei Raumtemperatur: Es ist ein stärkeres Reduktionsmittel als NaBH_4 . Aufgrund seiner guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von geringer Polarität ist LiBH_4 ein bevorzugtes Reagenz in der präparativen organischen Chemie.

Wie erwähnt, nimmt der Salzcharakter der Verbindung vom Typ MBH_4 (M = Metalläquivalent) zu, je größer der Radius und je kleiner die Ladung des Metall-Kations ist, d.h. je geringer dessen polarisierende Wirkung ist. Wie ein Vergleich der Ionenradien (23) der Alkalimetalle zeigt (Li^+ : 0,068nm, Na^+ : 0,097nm, K^+ : 0,133nm), ist das Li^+ -Ion hierbei von größter Wirksamkeit. Die Deformation des BH_4^- -Anions durch die polarisierende Wirkung des Metall-Kations und die damit verbundene Erhöhung der Energie der B-H-Bindung bedingen die Reaktivität der Alkali-Tetrahydridoborate, wobei allerdings auch der Abbau negativer Partialladungen der H-Atome des BH_4^- -Ions in Folgereaktionen zu berücksichtigen ist.

3.1 Reduktive Fällung von Metallen mit NaBH_4

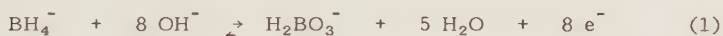
Exemplarisch für die Anwendung von NaBH_4 zur Reduktion anorganischer Stoffe ist die stromlose Abscheidung von Metallen zur Beschichtung (Oberflächenveredlung) anderer Metalle (24,29), von Glas (30,31) und Keramik (32) sowie zur "Metallisierung" von Kunststoffen (33) und Graphit (34). Abgeschieden werden Elemente wie Silber (35), Gold (36,37), Kupfer (24,38,39), Cobalt (40,41,42) und Nickel (24,43,44). Neuere Veröffentlichungen berichten auch über die reduktive Ausfällung der Platinmetalle und sogar von Eisen zur technischen Nutzung. Die Abscheidung erfolgt im allgemeinen in reiner elementarer Form mit Ausnahme der Elemente Cobalt, Eisen und Nickel, die zur Legierungsbildung mit Bor neigen. Ebenso wird die Reaktion von Co^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen mit NaBH_4 unter Bildung von Boriden mit definierter Stöchiometrie beschrieben. Die Abscheidung auf Metalle zur Oberflächenveredlung (45,46) sowie zur Nutzung als Katalysatoren (47) sind

Anwendungsbeispiele dieser Verbindungen. Zur technischen Anwendung von NaBH_4 gehört schließlich die Abscheidung von Kupfer zur Herstellung "gedruckter Schaltungen" (48) sowie die Rückgewinnung von Edelmetallen und toxischen Schwermetallen aus industriellen Produktionsrückständen (49,50).

Mit NaBH_4 bietet sich die Möglichkeit einer quantitativen und selektiven Reduktion von Metallionen in wäßriger Lösung, bei der folgende Reaktionsprodukte entstehen können:

- Metallionen niedrigerer Wertigkeitsstufe
- Metalle in elementarem Zustand
- flüchtige Metall-Hydride
- unlösliche Metall-Boride

Entsprechend der Redox-Reaktion des Tetrahydridoborat-Anions



wird der Reaktionsablauf und damit die Art des erhaltenen Reaktionsproduktes vom pH-Wert bestimmt. Von Einfluß sind aber auch die Temperatur, die Menge an zugesetztem Reduktionsmittel sowie die Redox-Potentiale der in der Lösung enthaltenen Metallionen und deren Konzentration. Entsprechend seinem Redox-Potential von $E^\circ = -1,24 \text{ V}$ (bzw. $-1,57 \text{ V}$) sollte NaBH_4 unter Standardbedingungen alle Elemente reduzieren, die nach der elektrochemischen Spannungsreihe edler sind als Mangan ($E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,19 \text{ V}$). Nach Gleichung (1) ist das hohe Reduktionsvermögen von NaBH_4 aber nur dann vollständig nutzbar, wenn die Reaktion in alkalischem Medium abläuft. Unter diesen Bedingungen ist die Mehrzahl der "theoretisch" reduktiv fällbaren Elemente jedoch als Hydroxide ausgefällt. Dies kann zwar durch Zusatz von Komplexbildnern verhindert werden; eigene Versuche mit Cadmiumlösungen zeigten jedoch, daß durch Komplexbildung das Redox-Potential unter Umständen so weit erniedrigt wird, daß das Reduktionsvermögen des NaBH_4 zur Fällung dann nicht mehr ausreicht. Andererseits kann die Komplexierung einzelner Komponenten der Probe zur Erhöhung der Selektivität des Trennverfahrens ausgenutzt werden (26). Insgesamt haben die Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt, daß eine reduktive

Fällung mit NaBH_4 in einem analytischen Trennverfahren wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Schwermetallionen auf saure Metallsalzlösungen beschränkt ist. Das Reaktionsschema (1) verdeutlicht den Einfluß des pH-Wertes auf die Gleichgewichtslage des Redox-Systems und damit auf das Redox-Potential: Ein Anstieg der Acidität vermindert das Reduktionsvermögen. Das Redox-Potential der reduktiv abzuscheidenden Metalle bestimmt somit die tolerierbare Acidität der Probenlösung bei Fällungsbeginn. In saurer Lösung wird der Reaktionsverlauf allerdings nicht nur von der Metallreduktion, sondern gleichzeitig auch von der konkurrierenden Hydrolyse des NaBH_4 mitbestimmt,



wodurch der Wirkungsgrad hinsichtlich der abzuscheidenden Metallmenge verringert wird. Die Reaktion (2) wird durch feinverteilte Metall-Niederschläge (51) bzw. Metallboride (52) begünstigt. Dabei wird der Reaktionsablauf der Hydrolyse durch Gleichung (2) nur formal richtig beschrieben: Tatsächlich ist die Reaktion des BH_4^- -Ions mit Wasser ein mehrstufiger Prozeß unter Bildung zahlreicher Zwischenprodukte (53-56). In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß einige Autoren (57,58) nicht dem BH_4^- -Ion, sondern einem seiner Hydrolyseprodukte, dem $\text{BH}(\text{OH})_3^-$ -Ion, die starke reduzierende Wirkung zuschreiben.

3.2 Probleme der Spuren-Matrix-Trennung durch partielle reduktive Fällung

Eine Prognose von Trennmöglichkeiten allein anhand tabellierter Redox-Normalpotentiale ist nicht möglich; hierzu sind vielmehr die aktuellen "Realpotentiale" erforderlich, die sich aufgrund der Wechselwirkungen aller in unterschiedlicher Konzentration in einer Probenlösung anwesenden Komponenten einstellen. Diese Potentiale sind aber wegen der Problematik, die für diese komplexen Systeme geltenden

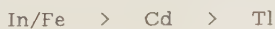
Aktivitätskoeffizienten zu ermitteln, kaum zugänglich. Ferner entsteht bei der reduktiven Trennung von Spuren und Matrix die Schwierigkeit, daß sich die Potentiale der beteiligten Komponenten im Verlauf des Trennprozesses aufgrund der Konzentrationsverschiebung erheblich ändern. Nach der NERNST-Gleichung (3) für Metall-Elektroden erster Art

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad [\text{V}] \quad (3)$$

wird das Potential des Systems Me^{n+}/Me mit Abnahme seiner Ionen-Aktivität negativer. Für die Spuren-Matrix-Trennung ergibt sich daraus, daß ein dem Normalpotential nach "edleres" Metall Me_1 gegenüber einem "unedleren" Metall Me_2 ein negativeres Realpotential annehmen kann, wenn $a_{\text{Me}_1^{n+}} \ll a_{\text{Me}_2^{n+}}$ wird. Auf unterschüssigem Zusatz des Reduktionsmittels zu einer Lösung, die Me_1^{n+} in sehr geringer, Me_2^{n+} in sehr hoher Konzentration enthält, kann demnach Me_2 partiell ausgefällt werden, ohne daß das an sich "edlere" Spurenelement Me_1 mitfällt. Beispielsweise errechnen sich unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten für eine Lösung, in der in 300ml 10g Fe^{2+} sowie je 100µg Cd^{2+} , In^{3+} und Tl^+ enthalten sind, folgende Realpotentiale E_{real} :

Element	$E_{\text{real}} \text{ [V]}$	$E^{\circ} \text{ [V]}$ (nach 23,59)
Fe	-0,45	-0,447
Cd	-0,57	-0,4026
In	-0,45	-0,338
Tl	-0,68	-0,3363

Nach diesen Werten sollten die Ionen, entgegen der Spannungsreihe, in der Reihenfolge



reduziert werden. Bei der partiellen Fällung der Matrix Eisen ist demnach zu erwarten, daß allein das Indium, nicht aber Cadmium und Thallium angereichert werden. Erst nach Ausfällen von 99,98% des Eisens werden Eisen und Cadmium potentialgleich. Wie bereits erwähnt, sind Rechnungen dieser Art aber zu ungenau, um die tatsächlichen Verhältnisse wiederzugeben. Eine experimentelle Überprüfung der Anreicherung von $100\mu\text{g Cu}^{2+}$ aus Lösungen von 10g Bi^{3+} ergab, daß trotz des rechnerisch positiveren Potentialwertes für das Spurenelement Kupfer dieses bei Anfällen der Matrix Bismut mit NaBH_4 nur zu etwa 3% mitgerissen wird. Derartige Diskrepanzen sind durch zahlreiche Faktoren bedingt, wobei außer den Aktivitätskoeffizienten auch die jeweiligen Überspannungswerte für die Spurenabscheidung am Kollektormetall sowie das komplizierte Reaktionsverhalten des NaBH_4 gegenüber verschiedenen Metallionen zu berücksichtigen sind. Dies zeigt sich beispielsweise auch daran, daß aus gleichmolaren Lösungen verschiedener Metallionen auf Zusatz einer jeweils gleichen unterschüssigen NaBH_4 -Menge sehr unterschiedliche Metallanteile ausgefällt werden. Es gelingt deshalb oft nicht, einen einfachen stöchiometrischen Zusammenhang herzustellen. Weitere Ursache ist die von Metallen unterschiedlich katalysierte Hydrolyse des NaBH_4 unter Wasserstoffentwicklung in Konkurrenz zur Metallabscheidung, ferner die Reaktion einiger Metallionen unter Bildung von Niederschlägen, die außer dem Metall auch Anteile an Oxid, Borid oder Hydrid enthalten können. Die Annahme einer durch die NERNST-Gleichung bestimmten ungestörten Reduktion von Spuren und Matrix zu den jeweiligen Metallen ist also nur näherungsweise gültig.

3.3 Analytische Anwendung

Schwerpunkt der Anwendung von NaBH_4 im Bereich der Elementanalytik ist die Reduktion von Hg-Verbindungen zu elementarem Quecksilber (60) sowie von Verbindungen mit As, Bi, Sb, Se und Te zu gasförmigen Hydriden. Die genannten Elemente können selbst in Mengen weniger Nanogramm über die Gasphase abgetrennt und in einer Quarz-

küvette, die im Fall der Hydridbildner auf 600-800°C aufgeheizt werden muß, mittels Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) bestimmt werden. Von untergeordneter Bedeutung ist bislang die Nutzung des Reduktionsvermögens von NaBH_4 in fällungsanalytischen Methoden. Aus der Literatur sind lediglich einige gravimetrische Verfahren aber auch komplexometrische Titrations nach vorheriger Abtrennung der reduktiv ausgefällten Komponente bekannt (61,62,63). Vorwiegend werden hier jedoch Edelmetalle in den für die genannten Verfahren üblichen Mengen von mehreren Hundert Milligramm aus Metallsalzlösungen quantitativ ausgefällt und in elementarer Form bestimmt.

Bisher publizierte reduktive Trennverfahren sind an nur wenig praktischen Problemen ausgerichtet; z.B. wird anhand von Modell-Lösungen zweier Metalle mit sehr unterschiedlichen Redox-Potentialen (Beispiel: Blei/Barium) die Möglichkeit der quantitativen Abtrennung der edleren Komponente durch reduktive Fällung demonstriert (64).

Allen in der Literatur beschriebenen Bestimmungsverfahren in Verbindung mit einer reduktiven Fällung ist gemeinsam, daß das Fällungsmittel NaBH_4 im Überschuß verwendet wird und die jeweils ausgefällten Metallmengen weit oberhalb spurenanalytischer Anwendungsbereiche liegen. Im Gegensatz dazu soll bei den Untersuchungen dieser Arbeit ein kleiner Teil der Matrix als Kollektor zusammen mit einer möglichst großen Anzahl von Spurenverunreinigungen abgetrennt werden. Gemessen am Matrixgehalt der Probenlösung wird das Reduktionsmittel hier also mit erheblichem Unterschuß verwendet.

4. SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR REDUKTIVEN SPUREN-MATRIX-TRENNUNG

Dem sehr negativen Redox-Potential entsprechend, ist NaBH_4 ein geeignetes Reduktionsmittel für eine Anzahl von Metallverbindungen. Unter dem Gesichtspunkt der Multi-Elementanreicherung ist von primärer Bedeutung, daß die Zahl der aus einem Reinmetall anzureichern- den Elementspuren in erster Näherung von den Redox-Potentialen von

Spuren und Matrix abhängt. Sofern nicht andere Anreicherungsmechanismen (Bildung von Boriden u.a.) überlagert sind, die zusätzliche Spuren erfassen, werden also nur diejenigen Spuren mitgefällt, deren Potential unter Fällungsbedingungen positiver ist als das der Matrix. Zur Spurenanreicherung aus Edelmetallen ist diese Methode deshalb nur wenig vorteilhaft, es sei denn, die Reduktion soll bewußt auf Einzellemente beschränkt bleiben (65).

Ein spezielles Problem bei der Analyse der meisten Edelmetalle ist die zum Lösen erforderliche Überführung der Matrix in stabile Halogenokomplexe, aus denen eine reduktive Metallfällung oft nicht mehr gelingt. Andererseits verbleiben als Spuren vorhandene Edelmetalle ungelöst, wenn ein unedleres Probenmaterial ausschließlich in HNO_3 oder HCl gelöst wird. Solche Spurenpartikel gelangen allerdings allein durch Filtrieren der Suspension in den Kollektor.

Literaturangaben zeigen, daß aus Lösungen von IrCl_4 und RhCl_3 die Metalle reduktiv durch NaBH_4 ausfällbar sind (51); aus Lösungen der Chlorokomplexe $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ bzw. $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ wird nur das Rhodium elementar abgeschieden, während Ir(III) in Lösung bleibt (26). MORRIS und RITTER (58) berichten, daß Iridium durch Reduktion des Hexachloro-Iridiats(IV) mit NaBH_4 -Überschuß bei pH 8-10 quantitativ, aber als Mischung aus Metall und Hydroxid (Ir(OH)_4) abgeschieden wird. Schließlich ist bekannt, daß vor allem die Platinmetalle die erwähnte hydrolytische Spaltung von NaBH_4 unter H_2 -Bildung katalysieren (51) und damit dessen Reduktionsvermögen schwächen. Insgesamt ist die reduktive Fällung von Edelmetallen mit NaBH_4 zwar möglich, der analytische Nutzen ist aber wegen des komplizierten und nicht immer zu reproduzierenden Reaktionsverhaltens der Platin-Metalle sowie wegen der geringen Anzahl mitfällbarer Spurenelemente gering. Aus diesen Gründen und wegen der hohen Kosten des Probenmaterials wurde in dieser Arbeit auf Untersuchungen an Platin-Metallen und an Gold als Matrix verzichtet.

Auf der anderen Seite der Spannungsreihe der Elemente ist Mangan das unedelste Metall, das formal dem Normalpotential nach von NaBH_4 aus seinen Salzen reduktiv gefällt werden könnte. Die Reduktion von Mangan(II) in wäßriger Lösung gelingt nach KRAMER (66) jedoch

nicht; SCHLESINGER et al. (52) berichten dagegen von einer raschen Reaktion von MnCl_2 mit überschüssigem NaBH_4 bei pH 7 unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, nach Vermutung der Autoren eines Borides.

Ein grundsätzliches Problem bei der Fällung aus alkalischer Lösung ist die Hydroxidbildung zahlreicher Elemente. Verhindert man dies durch Komplexierung, so wird das Potential der Matrix oft so weit erniedrigt, daß das Redox-Potential von NaBH_4 zur Metall-Fällung nicht mehr ausreicht. Wie eigene Versuche gezeigt haben, wird das Reduktionsverhalten von Metallionen mit niedrigem Redox-Potential (z.B. von Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} und Ni^{2+}) erwartungsgemäß durch das Potential der Anionen mitbestimmt. So verhindert Nitrat aufgrund seines positiveren Potentials die Reduktion der genannten Elemente unter Analysen-Bedingungen; aus Lösungen der Chloride dieser Elemente ist eine reduktive Abscheidung dagegen möglich.

In dieser Arbeit nicht untersucht wurden die Matrixelemente As, Ge, Sb, Se und Te, die bei der Reaktion mit NaBH_4 gasförmige Hydride bilden. An Indium wurden lediglich orientierende Versuche durchgeführt; dabei zeigte sich, daß eine reduktive Fällung aus salzsaurer Lösung möglich ist.

4.1 SILBER

Die reduktive Fällung des Silbers kann zur Gravimetrie (62) und zur argentometrischen NaBH_4 -Bestimmung (67) angewandt werden. Dabei ist die Art der erhaltenen Fällungsprodukte vom pH-Wert des Reaktionsmediums abhängig: Aus AgNO_3 -Lösungen mit pH-Werten zwischen 2 und 7 fällt Silber bei NaBH_4 -Überschuß quantitativ als bräunlich-schwarzer Ag-Metall-Niederschlag aus (62). Untersuchungen von MAL'TSEVA et al. (68) bestätigen dies indirekt: Ihren Angaben zufolge ist das Fällungsprodukt praktisch frei von Bor. Auch SCHLESINGER und BROWN (69) beschreiben die Bildung des Metalls bei der Reduktion von Silbersalzen mit NaBH_4 . Aus alkalischer Lösung (pH 11) wird

hingegen zunächst Ag_2O gefällt (62), das anschließend langsam, aber vollständig zum Metall reduziert wird. Die reduktive Umsetzung schwerlöslicher Edelmetallverbindungen wie Ag_2O zum Metall wird auch von PROKOPCIKAS und SALKAUSKIENE (70) beschrieben. Eine direkte quantitative Fällung von elementarem Silber aus alkalischen Lösungen ist nach vorheriger Komplexbildung des Elementes möglich. Nach Literaturangaben gilt dies z.B. für die Reduktion der Silberkomplexe mit Ethylendiamin (67) oder Ammoniak (71,72) als Liganden. Das so ausgefällte metallische Silber besitzt eine besonders große spezifische Oberfläche.

4.1.1 Arbeitsparameter für die Anreicherung und Bestimmung der Platinelemente in Silber-Metall

Für die folgenden Versuche standen nur wenige Hundert Gramm Silber zur Verfügung, so daß nur erste orientierende Messungen über die Anwendbarkeit der Anreicherungstechnik möglich waren. Auf systematische Untersuchungen zur Optimierung der Arbeitsparameter wurde weitgehend verzichtet. Vielmehr wurden die an anderen Probenmaterialien zuvor erprobten Anreicherungsbedingungen beibehalten:

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 10,0g Silber-Metall
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift II (Kap.7.5.2)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: pH 0,5
NaBH_4 -Zusatz	: 50mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die Bestimmung der Platinmetalle erfolgte durch Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme). Zur Eichung wurden matrixangepaßte Lösungen der Spuren in 20%iger Bromwasserstoffsäure verwendet.

Nach Aussage der Analyse kann für die Konzentration der Platinmetalle in dem eingesetzten Silber-Metall nur die Garantiegrenze für Reinheit c_G angegeben werden, die aus den Streuungen des Untergrundes von Anreicherung und Bestimmung ermittelt wurde:

Element	Ir	Os	Pd	Pt	Rh	Ru
$c_G [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$	100,0	86,4	2,2	16,8	1,8	7,2

Aus zahlreichen Literaturangaben ist bekannt, daß die AAS-Bestimmung der Platinmetalle in vielfacher Weise gestört wird. Dabei gibt es Störungen sowohl durch kationische als auch durch anionische Probenbestandteile, die in Ausmaß und Richtung oft nicht vorhersehbar sind, und deren Mechanismus nur in wenigen Fällen zu erklären ist. Durch Bildung von Komplexen kationischer Probenkomponenten mit den Halogenokomplex-Anionen der Platinmetalle ändert sich z.B. deren Dissoziation in der Flamme und damit auch die Empfindlichkeit der Analyse. Die Abnahme der Empfindlichkeit aufgrund der Ionisation bzw. von kinetischen Effekten, wie einer verzögerten Zersetzung stabiler Edelmetallkomplexe, ist durch Zusatz "spektroskopischer Puffer" zu beheben. SCHNEPFE und GRIMALDI (73) empfehlen z.B. den Zusatz von CuSO_4 und CdSO_4 , um Interferenzen zu beseitigen. Andere Autoren erzielten gute Ergebnisse durch Zusatz von 1% Na^+ und Ca^{2+} (74) oder LaCl_3 (75). Die Wirkung der Zusätze ist dabei oft an die Anwesenheit von Anionen der Sauerstoffsäuren gebunden. Vielfach wird eine Verringerung der Interelementeffekte durch die Abnahme der Empfindlichkeit (76) erkauft.

Zu den apparativen Maßnahmen zur Beseitigung von Störungen gehört vorzugsweise die Verwendung heißerer Flammen. Bei der Temperatur der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme sind kationische und anionische Interferenzen bei vielen Elementen eliminiert, Ausnahme sind allerdings Ir, Pt, Rh und Ru (77). In eigenen Versuchen mit $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flammen waren die gegenseitigen Störungen bei den Platinmetallen zwar vermindert, gleichzeitig nahm aber auch die Empfindlichkeit der Analyse stark ab.

Eine gewisse Schwierigkeit im Anreicherungsverfahren ist die begrenzte Löslichkeit des Kollektors in 65%iger HBr. Obwohl die jeweils ausgefällten 150mg Silber in 5ml der Säure zunächst klar gelöst werden, kristallisiert beim Abkühlen ein Teil als gelber Niederschlag - vermutlich AgBr - wieder aus. Eine Überprüfung der mit 20%iger HBr auf das Meßvolumen von 10ml aufgefüllten Probenlösungen ergab, daß die Platinmetall-Spuren von diesem Niederschlag nicht merklich mitgerissen werden; die Bestimmung erfolgte daher nach Abdekantieren der überstehenden Lösung.

4.1.2 Versuche zur Analyse von Rohsilber

Als Analysenmaterial wurde Rohsilber (Preussag-Boliden-Blei GmbH, Nordenham) folgender Zusammensetzung verwendet:

Probe	Gehalt [%]			
	Ag	Au	Cu	Pb
30 029/1	99,55	0,085	0,28	0,025

Über die Konzentration der Platinmetalle waren nur die Angaben aus Kap.4.1.1 bekannt.

Anhand begrenzter Probenmengen sollte unter den angegebenen Arbeitsbedingungen versucht werden, Zusätze von Pt-Metallen durch reduktives Anfällen des Silbers anzureichern und durch Plasma-Emissionsspektroskopie störungsfrei nach dem Eichzusatz-Verfahren zu bestimmen. Apparative Schwierigkeiten zwangen jedoch zur Fortsetzung der Analyse mittels Flammen-AAS (C_2H_2 /Luft-Flamme). Die Platinmetall-Spuren wurden dazu in Form ihrer Ammoniumhexachlorokomplexe, Palladium als $Pd(NO_3)_2$ als Eichzusätze verwendet. Gold blieb wegen seines hohen Gehaltes bei diesen Untersuchungen unberücksichtigt.

Nach Aussage der Steigungen verschiedener Eichzusatzgeraden liegen die Anreicherungsausbeuten für die dotierten Platinmetalle unter 10%. Da Spurenverluste nach Abfiltrieren des Kollektors nachweislich nicht mehr auftreten und die Spurenbestimmung durch das in der Probenlösung enthaltene Kollektorelement ($15\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}\text{ Ag}$) nicht gestört wird, ist die Ursache für die geringen Ausbeuten im Anreicherungsverfahren selbst zu suchen. Wie Versuche mit Hexachloro-Iridiat-Lösungen gezeigt haben, verhindert die starke Komplexbildung eine reduktive Ausfällung des Metalls. Möglicherweise bleiben aus diesem Grund auch die als Chlorokomplexe dotierten Spuren unreduziert in Lösung. Dies erklärt allerdings nicht das Reduktionsverhalten des Palladiums.

Unter den genannten Bedingungen ist demnach eine Analyse des Rohsilbers mit dem angewandten Verfahren nicht möglich. Die Klärung der noch offenen Fragen ist Gegenstand von Untersuchungen, bei denen der ausgefällte Kollektor, ohne ihn aufzulösen, emissionsspektroskopisch analysiert wird.

4.2 KUPFER

Entsprechend seinem relativ hohen Redox-Potential ($E^\circ = +0,34\text{V}$) (23) wird Cu^{2+} bereits in stark saurer Lösung durch NaBH_4 zur elementaren Form reduziert. Nach Angaben von KHAHN (26) ist eine reduktive Fällung sogar dann möglich, wenn das Kupfer in Komplexverbindungen mit Citrat, Tartat, Acetat, NH_3 , EDTA oder Cyanid vorliegt. Erste eigene Versuche zur Anfällung der Matrix Kupfer aus schwach sauren $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen ergaben überraschenderweise einen dunkelbraunen, grobflockigen Niederschlag; offensichtlich wurde das Kupfer nicht wie erwartet in metallischer Form abgeschieden. Auffällig war jedoch, daß an der Eintropfstelle der NaBH_4 -Lösung zunächst ein sehr heller, rötlich-brauner Niederschlag entsteht, der erst beim Verteilen über das gesamte Fällungsvolumen die angegebene Farbvertiefung zeigt.

Nach Literaturangaben entsteht bei der Reaktion von Cu^{2+} mit NaBH_4 ein Fällungsprodukt, das äußerlich mit dem hier erhaltenen identisch ist und dessen Bildung von den Reaktionsbedingungen weitgehend unabhängig ist. Hinsichtlich der Identität dieses Produktes differieren die Aussagen der Autoren: HOHNSTEDT et al. (62) beschreiben ein rötlich-braunes bis samtschwarzes Reaktionsprodukt, das metallisch glänzende Partikel enthält, von denen sie annehmen, daß es elementares Kupfer ist. Die Autoren vermuten, daß zweiwertiges Kupfer entweder schrittweise zum elementaren Zustand reduziert wird, oder daß im Gemisch gleichzeitig mehrere Species entstehen, wobei der Kupfermetallanteil überwiegt. In den beschriebenen Fällungen wurde stets ein erheblicher NaBH_4 -Überschuß eingesetzt; die pH-Werte der untersuchten Lösungen lagen zwischen 2 und 11. Anionen wie Sulfat, Chlorid oder Nitrat sowie Ammoniak beeinflussen zwar die Art und Zusammensetzung des Niederschlages, die vorgegebene Kupfermenge wurde jedoch bei allen Versuchen quantitativ abgetrennt. Genauere Angaben zu den einzelnen Reaktionsprodukten liegen nicht vor. Detaillierter ist der Mechanismus der Reaktion von Kupfer(II)-chlorid-Lösungen mit NaBH_4 durch STERLYADKINA et al. (78) untersucht worden. Bei Variation des molaren Verhältnisses der Reaktionspartner ($m_{\text{CuCl}_2} : m_{\text{NaBH}_4} = \alpha$) erhält man Niederschläge mit deutlichen Farbunterschieden und wechselnden Zusammensetzungen. Bei etwa zehnfachem Überschuß von NaBH_4 ($\alpha = 0,1-0,25$) fällt z.B. ein zimtbrauner Niederschlag aus, der sich rasch dunkelbraun färbt; er besteht überwiegend aus metallischem Kupfer. Während des Reaktionsverlaufs steigt der pH-Wert auf 9,6 an. Variiert man das Molverhältnis zugunsten von CuCl_2 , so verändert sich der pH-Wert nur wenig, als Reaktionsprodukt wird ein Kupferhydrid der Stöchiometrie CuH erhalten. Das Hydrid wird durch Basen allerdings leicht zersetzt; durch Bestimmung des dabei freigesetzten Wasserstoffs ist der Anteil des Hydrids an der Gesamtmenge des Niederschlages zu ermitteln. Vergleichende röntgenographische Untersuchungen dieser Verbindung mit einem Kupferhydrid aus anderer Präparation lieferten für beide Substanzen identische Resultate. Bei Molverhältnissen $\alpha > 1$ besteht der ausgefällte Niederschlag nach Angaben der Autoren (78) nur aus Kupfer(I)-chlorid.

Die in dieser Arbeit mit Kupfer(II)-chlorid durchgeführten Untersuchungen wurden hinsichtlich des Molverhältnisses $\text{CuCl}_2 : \text{NaBH}_4$ den Fällungsbedingungen für eine partielle reduktive Matrixfällung angepaßt: Zu den Lösungen von jeweils 26,8g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 10,0\text{g Cu}^{2+}$) in 200ml verdünnter Salzsäure (pH 1-3) wurde eine schwach alkalische Lösung von 100mg NaBH_4 gegeben ($\alpha \approx 60$). Dabei setzte eine heftige Gasentwicklung ein, ein Niederschlag entstand jedoch nicht. Vermutlich verläuft hier die Reduktion über Cu(I) in Form eines solchen Produktes, das bei den gewählten Reaktionsbedingungen in Lösung bleibt.

Bei Fällungen aus Lösungen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bzw. CuSO_4 sind gegenüber CuCl_2 Unterschiede zu erwarten. Nach Untersuchungen von MIKHEEVA und MAL'TSEVA (79) entsteht bei der Umsetzung wäßriger Lösungen von CuSO_4 mit NaBH_4 ein dunkelbrauner Niederschlag, der "gebundenen Wasserstoff" enthält. Dieses Reaktionsprodukt entsteht bei 0°C und unterschiedlichen molaren Verhältnissen $\text{CuSO}_4 : \text{NaBH}_4$, mit $\alpha > 1$ und $\alpha < 1$. Bei 20°C entsteht kein Kupferhydrid. Chemische, thermische und röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß der erhaltene Niederschlag aus metallischem Kupfer und maximal 30% CuH besteht.

Eingehend wurden Kupferhydride und die Kinetik ihres Zerfalls von WARF und FEITKNECHT (80) untersucht. Als wichtigste Methode zur Herstellung dieser Verbindung gilt die Reduktion von Cu^{2+} -Ionen mit Hypophosphoriger Säure; selbst bei höheren Temperaturen erhält man hierbei zufriedenstellende Ausbeuten. CuH wird als brauner Niederschlag erhalten, der sich unter H_2 -Entwicklung in verdünnter Säure langsam, in konzentrierter Salzsäure, aber auch in alkalischem Medium schon bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung löst. An der Luft wird CuH rasch oxidiert. Beim Trocknen zersetzt sich das Hydrid: Zwischen $105\text{-}130^\circ\text{C}$ spaltet CuH spontan in die Elemente. Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist die Reaktion von Kupferhydrid in einer Suspension mit Wasser: Man beobachtet eine Gasentwicklung als Hinweis dafür, daß die Verbindung auch in diesem Medium zerfällt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier jedoch geringer als bei der Zersetzung an der Luft, Ursache ist vermutlich eine Stabilisierung der Verbindung durch adsorbierte Wassermoleküle. Vergleichende röntgenographische Untersuchungen an direkt in zugeschmolzenem Markkapillaren gefälltem Kupferhydrid (80) zeigten, daß diese Präpa-

rate, unabhängig von der Reaktionstemperatur, auch solche Kristallstrukturen enthalten, die sich deutlich von denen des Cu-Metalls bzw. Cu_2O unterscheiden.

Nach eigenen Analysen beträgt der Kupfergehalt der aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - bzw. CuSO_4 -Lösungen mit NaBH_4 -Unterschuß gefällten Niederschläge etwa 85% Cu; die eingehenden Untersuchungen der Fällungsprodukte werden in Kap. 7.2 beschrieben und diskutiert. Eine Variante zur Ausfällung von Cu-Metall ist die direkte Umsetzung von Cu_2O bzw. CuO mit NaBH_4 in alkalischen Lösungen (pH 11-14) (70).

4.2.1 Optimierung der Anreicherungsparameter

Die Anreicherung von Elementspuren durch partielle reduktive Fällung der Matrix erfordert aufgrund des komplizierten Reaktionsverhaltens von Natriumtetrahydridoborat eine sorgfältige Optimierung mehrerer Arbeitsparameter. Ziel der Optimierung ist es, Bedingungen zu finden, unter denen es gelingt, mit möglichst geringen, aber konstanten Kollektormengen eine möglichst große Anzahl von Elementspuren mit hohen Ausbeuten zu erfassen. Im Hinblick auf die angestrebte Spurenanreicherung aus salpetersaurer Kupferlösung wurde für die folgenden Untersuchungen Kupfer(II)-nitrat als Probenmaterial eingesetzt (siehe auch Kap.4.2), allerdings zunächst ohne Spurenzusätze.

4.2.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	38,0g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Cu}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	200ml
Acidität	:	0-6 M HNO_3 bzw. pH 0-3
NaBH_4 -Zusatz	:	100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Cu-Bestimmung	:	Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

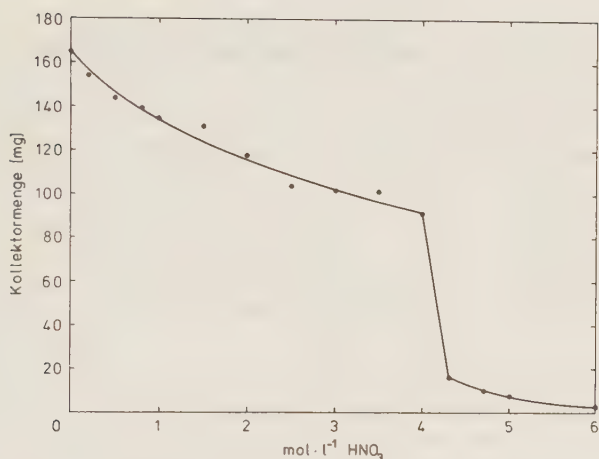


Abb. 4: Abhängigkeit der ausgefällten Kollektormenge von der Acidität der Probenlösung (10g Cu²⁺, 200ml, 100mg NaBH₄)

Nach Aussage der Abb. 4 nimmt die auf konstantem NaBH₄-Zusatz ausfallende Cu-Menge mit steigendem HNO₃-Gehalt der undotierten Matrixlösung ab. Im Bereich geringer Säurekonzentrationen ist dafür die mit der Acidität zunehmende Hydrolyse des Natriumtetrahydridoborats (Kap.3.1) als Konkurrenzreaktion zur Metallfällung verantwortlich. Bereits der aus schwach saurer Lösung von Kupfer(II)-nitrat in Wasser (pH 3) gefällte Kollektor enthält nur 164mg Cu; nach der Stöchiometrie der Fällungsreaktion (Kap.3.1) sind 672mg Cu zu erwarten. Mit zunehmender HNO₃-Konzentration gewinnt zusätzlich auch die Nitrat-Reduktion an Bedeutung. Oberhalb von etwa 4M HNO₃ reichen Acidität und Oxidationsvermögen der Salpetersäure schließlich aus, um das auf NaBH₄-Zusatz zunächst feinverteilt ausfallende Kupfer rasch wieder aufzulösen. Der Sprung im Kurvenverlauf zeigt diesen vermutlich durch kinetische Prozesse beeinflussten Vorgang.

Ziel aller Versuche zur Optimierung der Fällungsparameter ist es, die für eine quantitative Anreicherung von Spuren innerhalb eines sinnvollen Konzentrationsbereiches erforderliche Kollektormenge festzulegen.

Wie oben gezeigt werden konnte, bestimmt die Acidität der Probenlösung die ausfallende Kollektormenge und damit auch die Anreicherungsausbeuten. Um einen genaueren Einblick zu gewinnen, wurde im pH-Bereich zwischen 0 und 3 das Anreicherungsverhalten der Elemente Ag, Au, Bi, Co, In, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl bei folgenden Zusätzen untersucht:

Spurenzusatz:

Element	Ag	Au	Bi	Co	In	Ni
Zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	5	5	10	20	20	20

Element	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	5	5	15	40	10

Die aus dem Signalhöhenverhältnis der Spurensignale unter Ein- und Ausschluß des Anreicherungs-schrittes ermittelten Anreicherungsausbeuten zeigen, daß Co, In, Ni, Pb und Tl, deren Standardpotentiale deutlich unter dem der Matrix liegen, erwartungsgemäß nicht angereichert werden ($R_s \leq 5\%$), obwohl Co und Ni auf NaBH_4 -Zusatz schwerlösliche Boride von - nach Literaturangaben - definierter Stöchiometrie bilden. Mit der Borid-Bildung der Spuren konkurriert unter den Analysenbedingungen allerdings neben der Matrixfällung die Reduktion des Nitrats - Reaktionen, die hier zweifellos überwiegen.

Mit ansteigendem pH-Wert gelingt die Anreicherung von Bi und Sn; bei pH 3 ist die Anreicherungsausbeute in beiden Fällen $>80\%$. Da nicht zu erwarten ist, daß diese im Vergleich zur Matrix potentialniedrigeren Elemente reduktiv abgeschieden werden, wird angenommen, daß mechanisches Mitreißen schwerlöslicher basischer Verbindungen für die Anreicherung dieser Elemente bei pH 3 verantwortlich ist. Andererseits ist im Fall der in der Literatur beschriebenen Bildung von CuH die Anreicherung durch reduktive Fällung weitgehend vom Potential der

Matrix unabhängig, so daß dann auch unedlere Elemente erfaßt werden.

Das Anreicherungsverhalten der Edelmetalle ist unabhängig vom pH-Wert des Reaktionssystems: Ag, Au und Pd werden quantitativ ($R_s > 95\%$) angereichert, Pt zu $>90\%$. Die Angabe genauerer Anreicherungsausbeuten für Platin ist nach den in Kap.4.2.1.5 beschriebenen komplizierten Platin/Kupfer-Wechselwirkungen bei der AAS-Bestimmung nicht möglich. Weitere Untersuchungen zu dieser Problematik werden in Kap.7.1 diskutiert.

Bemerkenswert ist die Ausfällung deutlich geringerer Kollektormengen aus den mit Spuren dotierten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen als aus undotierten Lösungen (Abb. 5) gefunden wird: Die offensichtlich durch Spuren katalysierte Hydrolyse des NaBH_4 verringert die Kupferfällung im unteren pH-Bereich etwa gleichbleibend um 25%.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen werden Ag, Au und Pd quantitativ ($R_s > 95\%$) und Pt $>90\%$ angereichert, wenn die ausgefällte Kupfermenge $>100\text{mg}$ ist.

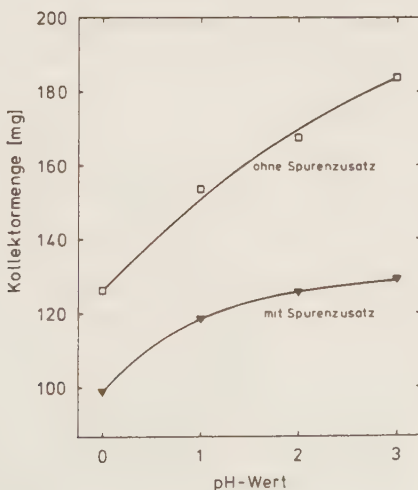


Abb. 5:
Einfluß des pH-Wertes auf die
Kollektorfällung aus mit Spuren
dotierten bzw. undotierten
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen
(10g Cu^{2+} , 100mg NaBH_4 , 200ml)

4.2.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 38,0g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Cu}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 10-200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Cu-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die unter den Bedingungen einer Spurenanreicherung ausfallende Kollektormenge ist neben der Acidität der Probenlösung vor allem abhängig von der Menge des zugesetzten Reduktionsmittels. Entsprechend der Restacidität der nach Auflösen von Kupfer-Metall und Abdampfen überschüssiger Säure erhaltenen Lösung des Salzrückstandes wurden diese Untersuchungen in 1M HNO_3 durchgeführt. Wie Abb. 6 zeigt, erhält man nach Überschreiten eines durch die Hydrolyse bedingten Schwellenwertes (3,1mg NaBH_4) mit zunehmendem Einsatz von NaBH_4 einen linearen Anstieg der ausgefällten Kollektormenge (Korrelationskoeffizient $r = 0,9996$).

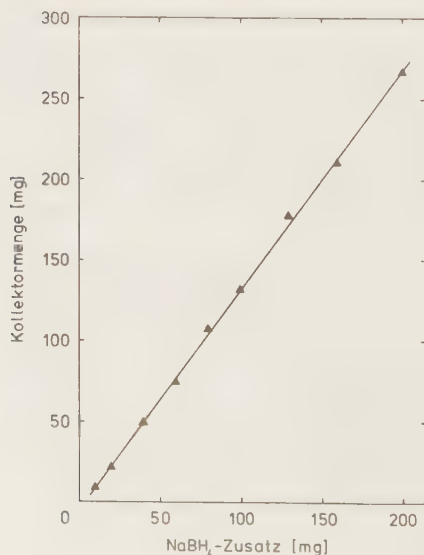


Abb. 6:
Abhängigkeit der ausgefällten
Kollektormenge vom NaBH_4 -Zusatz
(10g Cu^{2+} , 200ml, 1M HNO_3)

Nach Literaturangaben (43) muß auf Zusatz von NaBH_4 zu Metallsalzlösungen zunächst eine Reaktionshemmung überwunden werden; dann erst fallen bleibende Metallpartikel aus, welche die nachfolgende rasche Fällung des Kollektors induzieren.

Die Ergebnisse der in Kap.4.2.1.1 beschriebenen Untersuchungen zeigen bereits, daß für eine quantitative Spurenanreicherung die Fällung einer Mindestmenge an Kollektor erforderlich ist: Eine nahezu matrixfreie Spurenfällung ist also ausgeschlossen. Die in der Abb. 7 dargestellte Abhängigkeit der Anreicherungsausbeuten vom Fällungsmittelzusatz bestätigt die bisherigen Resultate: Mit ansteigendem NaBH_4 -Zusatz nehmen die Kollektormenge und damit auch die jeweiligen Anreicherungsausbeuten der Spuren zu.

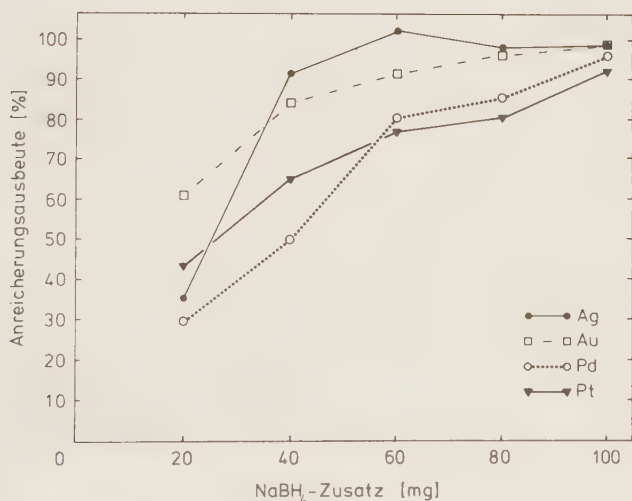


Abb. 7: Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf die Anreicherungs-
ausbeuten von Ag, Au, Pd und Pt
($10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} ; $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Pt^{4+})

Die den Proben zudotierten Edelmetallgehalte betrugen für Ag, Au und Pd $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, für Pt $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Nach Abb. 7 werden mit 100mg NaBH_4 Ag, Au und Pd zu mehr als 95% angereichert, für Pt beträgt die Anreicherungsausbeute 93%.

4.2.1.3 Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 10,0g Cu-Metall
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift III (Kap.7.5.3)
Fällungsvolumen	: 100-500ml
Acidität	: 1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 40mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Cu-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

In Abb. 8 ist der Einfluß des Fällungsvolumens auf die aus undotierten Lösungen gefällte Kollektormenge dargestellt.

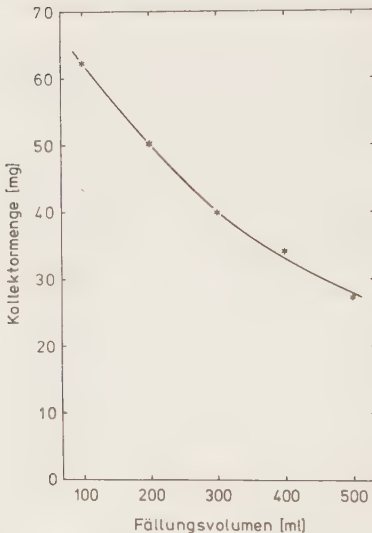


Abb. 8:
Abhängigkeit der ausgefällten Kollektormenge vom Fällungsvolumen
(10g Cu^{2+} , 1M HNO_3 , 40mg NaBH_4)

Die Wahl des Fällungsvolumens unterliegt zwei einschränkenden Bedingungen: Volumina $\leq 100\text{ml}$ reichen noch nicht aus, um die der Einwaage von 10g Kupfer entsprechende große Salzmenge zu einer Lösung mit tolerierbarer Restacidität zu lösen. Ein großes Fällungsvolumen bedingt andererseits sehr lange Filtrationszeiten, in denen der Kollektorniederschlag sich in seiner chemischen Zusammensetzung verändern oder sogar wieder auflösen kann.

Zur Untersuchung des Anreicherungsverhaltens der Elementspuren wurden den Einwaagen von 10g Kupferpulver je 100µg Ag, Au und Pd sowie 1000µg Pt zugesetzt und dem Anreicherungsverfahren unterworfen (81). Die aus dem Intensitätsverhältnis von Signalen der Spurenkonzentrate mit Spurenzusätzen unter Einschluß und unter Umgehen des Anreicherungs-schrittes bestimmten Anreicherungsausbeuten sind in Abb. 9 dargestellt.

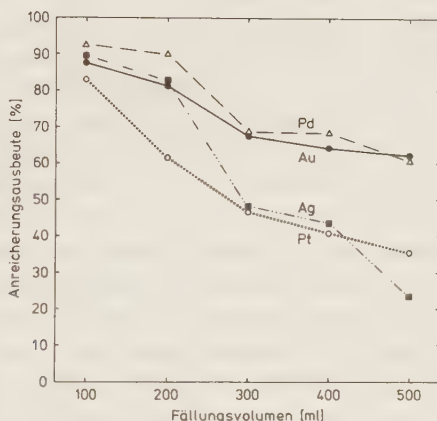


Abb. 9:
Einfluß des Fällungsvolumens
auf die Anreicherungsausbeuten
von Ag, Au, Pd und Pt aus
Kupfer-Metall
(10g Cu²⁺, 40mg NaBH₄, 1M HNO₃)

Der Abb. 9 ist zu entnehmen, daß etwa parallel zu der oben beschriebenen Abnahme der Kollektormenge auch die Wiederfindungsraten für die Elementspuren bei zunehmendem Fällungsvolumen geringer werden. Eine Vergrößerung des Fällungsvolumens begünstigt offensichtlich die hydrolytische Zersetzung des Reduktionsmittels NaBH₄ und verringert damit Niederschlagsbildung und Spurenanreicherung.

4.2.1.4 Einfluß der Spurengehalte auf die Kollektorfällung

Orientierende Versuche zur Anreicherung von Ag, Au, Pd und Pt aus kupferhaltigen Modellproben zeigten, daß Aussehen und Menge des durch Reduktion mit NaBH₄ ausfallenden Kupferniederschlags von der Art und vom Gehalt der Edelmetalle abhängig sind: Während man durch

Zugabe von NaBH_4 zu einer praktisch edelmetallfreien Kupferlösung einen dunkelbraunen, grobflockigen Niederschlag erhält, so fallen aus edelmetalldotierten Lösungen sehr feinverteilte Niederschläge mit Farben zwischen hellbraun, dunkelbraun und schwarz. Beim Waschen solcher Niederschläge mit bidestilliertem Wasser entsteht eine starke Gasentwicklung. Mögliche Erklärungen dafür sind die durch feinverteiltes Kupfer-Metall katalysierte Zersetzung des Wassers - Eigenschaften, wie sie von Raney-Nickel bekannt sind - oder, falls CuH gebildet wird, dessen Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung.

Aus der Literatur ist keine eindeutige Aussage zum Verhalten der hier in Frage kommenden Ionen bzw. Verbindungen bei Metallabscheidungen bekannt. SCHLESINGER et. al. (52) nehmen an, daß die katalytische Zersetzung des Reduktionsmittels NaBH_4 durch die aus Lösungen von Mangan(II)-, Eisen(II)-, Cobalt(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-chlorid gefällten Metallboride (Me_2B) sehr stark beschleunigt wird. Nach Angaben der Autoren beträgt bei einem unter sauerstofffreien Bedingungen aus CoCl_2 hergestellten Reduktionsprodukt das Cobalt-Bor-Verhältnis etwa 2:1. Der Verbindung wird daher die Stöchiometrie Co_2B zugewiesen. Die katalytische Wirkung geht nach Meinung der Autoren demnach nicht von dem Metall bzw. von Metallionen aus, sondern von den während der Reduktionsphase entstandenen Metallboriden der Form Me_2B . In einer Veröffentlichung von KLEIN (24) wird über die Verwendung von feinverteilten Metallen wie Ag, Fe, Ni oder Pd zur beschleunigten "stromlosen" Metallabscheidung aus wäßrigen Lösungen berichtet. Nach eigenen Untersuchungen beschleunigten Metalle in sehr feinverteilter Form die Reduktion von Metallionen durch NaBH_4 , gleichzeitig sind diese aber auch für die Hydrolyse des NaBH_4 mit verantwortlich.

Da Art und Gehalt an Spuren die Kollektorfällung nach Menge und Zusammensetzung mitbestimmen, erschien es interessant, den Einfluß der aus Kupfer anzureichernden Elementspuren näher zu untersuchen. In diese Untersuchungen wurden die aus der Matrix Kupfer reduktiv abscheidbaren Elemente Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru, Os und Ir einbezogen.

Bezüglich eventueller aus den Potentialen sich ergebender Einschränkungen siehe Kap.3.2.

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 9,5g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \hat{=} 2,5\text{g Cu}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 50ml
Acidität	: 1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 25mg ($\hat{=} 2,5\text{ml 1\%ige Lösung (0,01 M NaOH)}$)
Cu-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenzusatz	: 0-400 μg

In getrennten Meßreihen mit Spuren Mengen zwischen 0 und 400 μg wurde der Einfluß der Edelmetalle auf die durch Zugabe von NaBH_4 ausfallende Kollektormenge bestimmt. Danach verändern Ag und Au die unter Standardbedingungen gebildete Kollektormenge nicht signifikant. Abweichungen von der aus edelmetallfreier Lösung gefällten Matrixauswaage liegen innerhalb der 3s-Grenzen.

Die Platinmetalle reagieren demgegenüber wesentlich differenzierter: Innerhalb dieser Gruppe kann man das Verhalten des Palladiums deutlich abgrenzen: Spuren Pd^{2+} bewirken eine erhebliche Verringerung der Kollektormenge (Abb. 10). Ir, Os, Rh und Ru "katalysieren" in Mengen $>40\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ die Kupferabscheidung positiv, jedoch mit unterschiedlicher Intensität (Abb. 10).

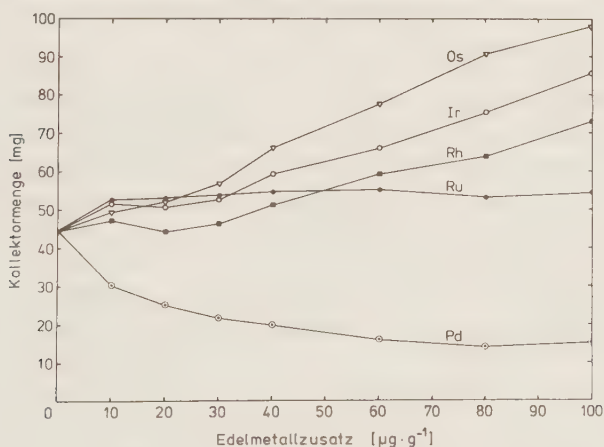


Abb. 10: Abhängigkeit der mit 25mg NaBH_4 ausgefällten Kollektormenge vom Edelmetallgehalt der Probenlösung

Das Platin konnte in seiner Wirkung auf die Kollektorfällung nicht zugeordnet werden, da Einzelwerte und ganze Meßreihen bei scheinbar unveränderten Arbeitsbedingungen in völlig ungeklärter Weise streuten. Dabei wurden sowohl starke positive als auch negative Einflüsse auf die ausgefällte Kollektormenge gefunden.

4.2.1.5 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale

Wie die Ergebnisse der Untersuchungen aus Kap.4.2.1.1 bis 4.2.1.3 zeigen, ist die auf NaBH_4 -Zusatz ausfallende Kollektormenge von mehreren Parametern abhängig. Einige davon, z.B. die Acidität der Probenlösung sowie der Spurengehalt des Analysenmaterials, sind bei der Analyse technischer Produkte nur annähernd bekannt bzw. einzustellen. Es ist also nicht zu vermeiden, daß bei Wiederholung der Analyse bzw. aus Lösungen verschiedener Proben unterschiedliche Kollektormengen ausgefällt werden und nachfolgend ins Spurenkonzentrat gelangen. Somit ist es wichtig, den Einfluß des Matrixgehaltes der Spurenlösung auf die Signale von Ag, Au, Pd und Pt bei der Bestimmung durch Flammen-AAS zu kennen, um Störungen gegebenenfalls eliminieren bzw. korrigieren zu können.

Zur Aufreinigung des für solche Untersuchungen geeigneten Kupfers wurde - entsprechend der Anreicherungstechnik dieser Arbeit - ein kleiner Anteil zusammen mit den Spurenverunreinigungen, vor allem an Silber, mit NaBH_4 reduktiv ausgefällt. Aus der verbleibenden Lösung wurden die Matrixzusätze entnommen.

Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen: Die AAS-Signale der Spuren Ag, Au, Pd und Pt werden mit ansteigendem Kupfergehalt der Meßlösung kleiner. Abb. 11 zeigt den Signalverlauf von Au und Pd bei Kupfergehalten bis zu $100 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Der Signalverlauf des Silbers entspricht etwa dem des Palladiums. Bei der zur quantitativen Spurenanreicherung erforderlichen Kollektormenge von 100-150mg (Meßvolumen 10ml) beträgt die Signaldepression für Ag, Au und Pd etwa 5%.

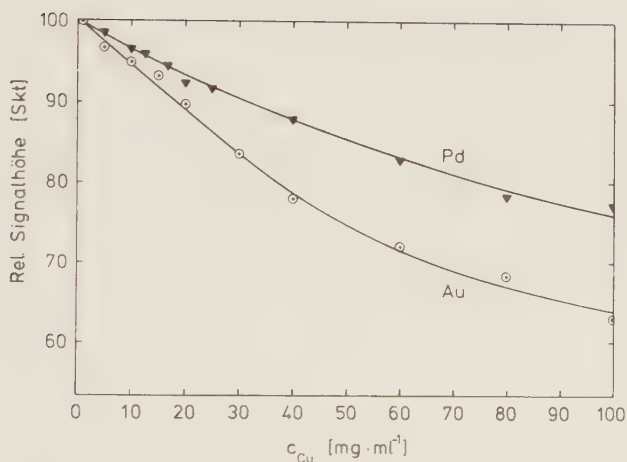


Abb. 11: Abhängigkeit des AAS-Signals für Au und Pd vom Kupfergehalt der Probenlösung ($5\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}\text{ Au}^{3+}$, $5\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}\text{ Pd}^{2+}$)

Wie aus weiteren Messungen hervorgeht, ist der Signalverlauf für Ag, Au und Pd im Bereich der hier gewählten Spurenzusätze über eine Größenordnung unabhängig vom Spurengehalt der Lösung (81).

Die Platin/Kupfer-Wechselwirkungen sind allerdings wesentlich intensiver und komplizierter: Je nach Pt-Gehalt zeigen die AAS-Signale unterschiedliche Abhängigkeiten von der Matrixkonzentration der Lösung. Charakteristisch für alle Meßreihen ist die sprunghafte Abnahme der Pt-Signalintensität schon bei Kupfergehalten, die etwa denen des Platins entsprechen, während höhere Gehalte praktisch keine weitere Signaldepression verursachen. Dies ist besonders deutlich an Abb. 45 (siehe Anhang Kap.7.1.1) zu erkennen; die Diagramme der Abb. 12 zeigen vor allem den Signalverlauf bei größerem Kupferüberschuß (81).

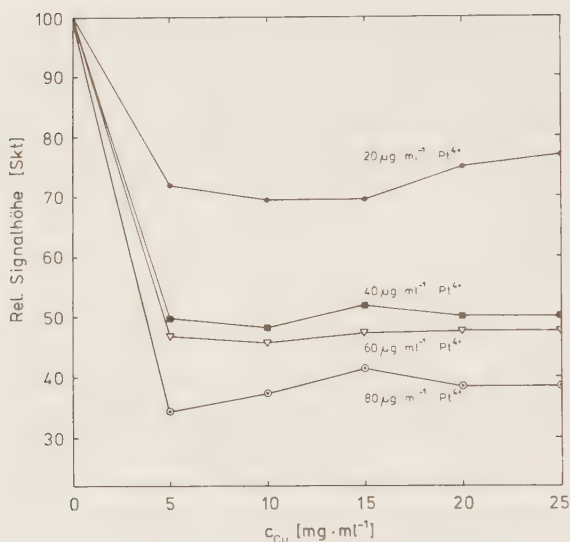


Abb. 12: Abhängigkeit der AAS-Spurensignale für Pt vom Kupfergehalt der Probenlösung

Untersuchungen zum Chemismus der Platin/Kupfer-Wechselwirkungen werden im Anhang zu dieser Arbeit (Kap.7.1) beschrieben und diskutiert.

Analoge Untersuchungen zum Einfluß der Acidität oder des Kupfersalz-Anions (Cl^- bzw. NO_3^-) ergaben keine weiteren Besonderheiten. Zu einer Abnahme der Empfindlichkeit für die Spurenbestimmung führten lediglich hohe Konzentrationen an HCl in der Meßlösung (bis 10M HCl).

4.2.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Pd und Pt in Kupfer-Metall bzw. in Materialien mit Kupfer als Hauptbestandteil

Die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen aus Kap.4.2.1 zeigen, daß Ag, Au, Pd und (Pt) aus Lösungen mit Kupfer als Matrix durch Kol-

lektorfällung quantitativ angereichert werden können: Durch Optimieren der Arbeitsparameter erhält man reproduzierbare Fällungsbedingungen und damit ein problemlos anwendbares Anreicherungsverfahren. Für Kupfer-Metall gilt die folgende Arbeitsvorschrift, die zur Analyse anderer Materialien gegebenenfalls modifiziert werden muß. Bei der Analyse von Reinkupfer ist beispielsweise die Bestimmung des Silbers von besonderem Interesse: Ohne die elektrische Leitfähigkeit wesentlich zu verringern, erhöhen Spuren Ag die Rekristallisationstemperatur und damit auch die Festigkeitseigenschaften des Kupfers bei erhöhten Temperaturen (82), wie sie bei der elektrotechnischen Anwendung dieses Werkstoffes häufig auftreten.

4.2.2.1 Arbeitsvorschrift

10,0g Cu-Metall werden in einem 250ml-Becherglas zunächst mit 10ml Wasser, dann mit 60ml halbkonzentrierter Salpetersäure versetzt. Nach Abklingen der anfangs heftigen Reaktion löst sich das Probenmaterial bei leichtem Erwärmen vollständig auf. Ein Teil der überschüssigen Säure wird durch Eindampfen der Probenlösung bis zur Bildung erster Kristalle abgeraucht. Dem noch warmen dünnflüssigen Kristallbrei werden 200ml Wasser zugesetzt. Die Probenlösung hat jetzt den zur Fällung erforderlichen pH-Wert zwischen 1 und 2. Bei Raumtemperatur werden unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) innerhalb von etwa 15s 5,0ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) zugegeben. Unter Verwenden einer zerlegbaren Hahn'schen Nutsche aus Glas wird der erhaltene dunkelbraune Niederschlag sofort anschließend über ein Cellulosenitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit etwa 15ml Wasser gewaschen. Im 25ml-Becherglas werden Filter und Niederschlag in 5ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) unter leichtem Erwärmen gelöst. Durch Einengen auf etwa 3ml verdampft das überschüssige Brom. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird in einen 10ml-Meßkolben überführt. Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgewaschen und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit Bromwas-

gefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwendung von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert und nach der Arbeitsvorschrift behandelt.

Anmerkung:

In Gegenwart von Au bzw. Pt verbleiben nach dem Lösen des Probenmaterials feste Partikel der von HNO_3 nicht merklich angreifbaren Edelmetalle. Für deren Anreicherung ist dies jedoch unerheblich: Ungelöste Spurenanteile werden bei der reduktiven Fällung des Kollektors eingeschlossen und mit abgetrennt. Das zum Lösen des Kollektors benutzte HBr/Br_2 -Gemisch löst auch die enthaltenen Edelmetallpartikel ohne Ausbeuteverluste auf.

4.2.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens

Die Präzision einiger Verfahrensdaten wurde an undotierten Probenlösungen ($N = 10$) unter den nachstehenden Bedingungen überprüft.

a) Präzision der Kollektorfällung

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 38,0g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Cu}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Cu-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)

Auswertung:

Kollektormenge	:	$\bar{x}$ = 130,3mg Cu
Standardabweichung	:	s = 5,0mg
Rel. Standardabweichung	:	s_r = 3,8%

b) Präzision des Fällungs-pH-WertesArbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Kupfermetall-Pulver (Merck, Art.-Nr.2703)
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.2.2.1)

Auswertung:

pH-Wert der Probenlösung	:	$\bar{x}$ = pH 1,4
Standardabweichung	:	s = pH 0,4
Rel. Standardabweichung	:	s_r = 27,3%

Die geringe Präzision der pH-Einstellung ist nach Aussage der Abb. 5 (Kap.4.2.1.1) für den Anreicherungs-erfolg nur wenig bedeutend: Die aciditätsbedingten Unterschiede in den Kollektormengen betragen zwar bei Fällungen zwischen pH 1 und 2 etwa 10%, dennoch wird die zur quantitativen Anreicherung erforderliche Mindestmenge keinesfalls unterschritten.

c) Präzision der Anreicherungs- ausbeutenArbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Kupfermetall-Pulver (Merck, Art.-Nr.2703)
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.2.2.1)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Auswertung:

Element	Eichumfang [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	0,5 - 500	>95	2,8
Au	0,5 - 50	>95	1,7
Pd	0,5 - 10	>95	3,2
Pt	10,0 - 100	$\geq$ 85	-

Die Angaben für Pt gelten wegen der durch Kupfer gestörten AAS-Bestimmung (Kap.4.2.1.5, Kap.7.1) nur mit Einschränkungen.

d) Nachweisgrenzen (3s)

Da genügend reines Kupfer zur Ermittlung der Nachweisgrenzen nicht zur Verfügung stand, wurden Schätzwerte aus den Blindwertstreuungen aller zur Analyse notwendigen Reagenzien sowie aus dem Signalausrauschen des Bestimmungsverfahrens errechnet.

Element	Ag	Au	Pd	Pt
$\underline{c}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] (N = 20)	0,05	0,1	0,2	1,2

4.2.2.3 Analyse technischer Produkte

Unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens wurden folgende Materialien analysiert:

- a) Kupfer-Metall, elektrolytisch raffiniert (Merck, Art.-Nr. 2715)
Referenzdaten für die Edelmetallgehalte waren nicht verfügbar.

Analysenergebnis:

Ag :	$14,6 \pm 0,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
Au :	$\leq 0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Pd :	$\leq 0,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Pt :	$\leq 2,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}

{*: Schätzwert der Garantiegrenze für Reinheit}

b) Kupferstein (Hüttenwerk Kayser, Lünen)

Das Probenmaterial ist ein durch Verschmelzen von kupferhaltigem Schrott und Schwefel gewonnenes Vorkonzentrat für die Kupfergewinnung mit folgender Zusammensetzung (Herstellerangaben):

Cu (als CuS)	: 20-30%
Fe (als FeS)	: etwa 30%
S	: etwa 30%
Cr, Ni, Pb, Zn, SiO ₂	: Nebenbestandteile
Ag	: 70-80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Au	: 10-15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Aufgrund der Zusammensetzung des Probenmaterials waren gegenüber der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kap. 4.2.2.1) Änderungen in den Löse- und Fällungsbedingungen erforderlich. Der zur Entfernung des Schwefels als H₂S übliche Löseprozeß in Salzsäure ist z.B. wegen des besonderen Reaktionsverhaltens von Kupfer(II)-chlorid gegenüber NaBH₄ (Kap.4.2) nicht anwendbar. Die erforderlichen Änderungen enthält die Arbeitsvorschrift (Kap.7.5.4).

Analysenergebnis:

Probe	Referenzwerte [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]		Analysenwerte [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	
	Ag	Au	Ag	Au
HK I 81/Stein	78,2 ± 5,0	12,5 ± 0,6	75,1 ± 1,0	11,5 ± 0,6
	77,0 ± 4,6 {*}	12,5 ± 0,2 {*}		

Die angegebenen Referenzwerte für Gold sind Mittelwerte der in Ringanalysen unter Beteiligung mehrerer Laboratorien gewonnenen Analysendaten. Dazu wurden die Spuren durch Kollektorfällung an Tellur angereichert und durch AAS bestimmt; Silber konnte dabei wegen seiner hohen Konzentration ohne Anreicherung durch AAS bestimmt

werden. Die mit [*] gekennzeichneten Werte wurden durch Fotometrie ermittelt.

4.3 BISMUT

Bi^{3+} reagiert mit NaBH_4 - je nach Reaktionsbedingungen - unter reduktiver Abscheidung zu metallischem Bismut bzw. unter Bildung des kovalenten flüchtigen Hydrids BiH_3 . Letztere Reaktion ist Grundlage der Bestimmung von Bismutspuren mittels des "AAS-Hydrid-Verfahrens" (83,84,85).

Nach Untersuchungen von KRAMER (86) entsteht in schwach salpetersauren Lösungen mit Gehalten von wenigen $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Bi^{3+} auf Zusatz von überschüssigem NaBH_4 ein schwarzes Fällungsprodukt, dessen Masse gegenüber dem eingesetzten Bismut deutlich erhöht ist; aus konzentrierteren Bi-Lösungen fällt ein bräunlicher Niederschlag. Gleichzeitig mit der reduktiven Fällung wurde auch die Bildung geringer Mengen BiH_3 beobachtet (86). Bei den Fällungsversuchen dieser Arbeit unter Verwenden von NaBH_4 im Überschuss wurden mit Bismut stets schwarze grobkörnige Niederschläge erhalten. Von KRAMER (86) durchgeführte röntgenographische Analysen ihrer Fällungsprodukte schließen die Anwesenheit von Bi_2O_3 aus, dagegen wurden eindeutig Reflexe von Bi-Metall bestimmt. Dennoch charakterisiert sie (86) den überwiegenden Anteil des Niederschlages aufgrund von Borbestimmungen als Borid der Zusammensetzung Bi_2B und erklärt damit auch die erhöhte Auswaage des Fällungsproduktes. Nach eigenen Analysen enthält der Niederschlag etwa 93% Bi; weitere Untersuchungen zur Stöchiometrie wurden aber nicht durchgeführt.

4.3.1 Optimierung der Anreicherungsparameter

Die Wahl der Anreicherungsbedingungen wird durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen des dreiwertigen Bismuts mitbestimmt: Um zu verhindern, daß das nach Lösen von Bi-Metall gebildete Bismutnitrat bzw. das in den Vorversuchen eingesetzte $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in Form basischer Hydrolyseprodukte ausfallen, sind Probenlösungen von nicht zu großem Volumen bzw. von hoher Acidität erforderlich. Der Einfluß von Elementspuren auf die Kollektorfällung wird durch die Verwendung undotierter Bismutnitratlösungen ausgeschlossen.

4.3.1.1 Einfluß der Acidität auf die Kollektorfällung

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 23,2g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Bi}^{3+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 0,8-7M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Bi-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)

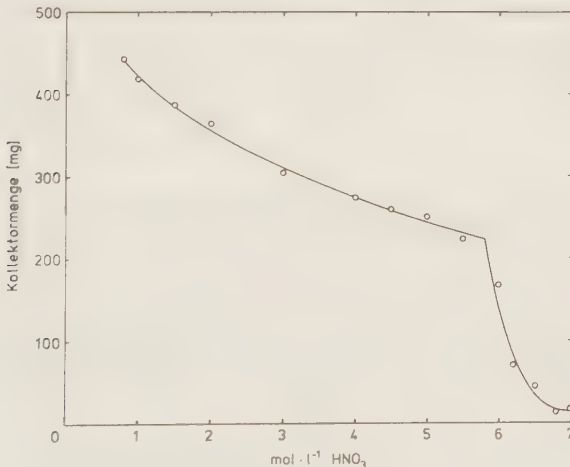


Abb. 13: Abhängigkeit der ausgefällten Bismutmenge von der Acidität der Probenlösung (10g Bi^{3+} , 200ml, 100mg NaBH_4)

Aus neutralen Lösungen fällt Bismut(III)-nitrat als basisches Salz oder Oxidhydrat aus. Erst in etwa 0,8M Salpetersäure bleibt die der Metall-einwaage von 10g Bi entsprechende Salzmenge in Lösung. Die Abhängigkeit von Kollektormenge und Acidität zeigt Abb. 13. Erwartungsgemäß nimmt die durch gleichen NaBH_4 -Zusatz ausgefällte Kollektormenge aufgrund der mit steigender Acidität zunehmenden hydrolytischen Zersetzung des NaBH_4 sowie wegen der spontan einsetzenden Reaktion der HNO_3 bei etwa 5,5M salpetersauren Lösungen ab. Im Vergleich zu Kupfer ist die unter entsprechenden Versuchsbedingungen abgeschiedene Bi-Menge gegenüber den aus den Äquivalentgewichten zu erwartenden Werten ($m_A(\text{Bi}) : m_A(\text{Cu}) = 2,2$) deutlich erhöht. Möglicherweise wird hier die von KRAMER (66) angegebene Borid-Bildung (Kap.4.3) bestätigt: Die zumindest teilweise Abscheidung eines weniger oxidationsanfälligen Bi-Borides würde die relativ hohen Kollektorausbeuten erklären. Allerdings könnte hierfür auch der unterschiedliche katalytische Einfluß von Cu bzw. Bi (Bi-Borid) auf die Hydrolyse des Fällungsreagenzes von Bedeutung sein.

Oberhalb von etwa $5,5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3 zeigt der Kurvenverlauf einen deutlichen Sprung: Hier reicht das Oxidationsvermögen der Säure aus, um den an der Eintropfstelle der NaBH_4 -Lösung zunächst ausfallenden Kollektor wieder aufzulösen; ein Prozeß, der im Vergleich zum Kupfer ebenfalls verzögert einsetzt.

4.3.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 23,2g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Bi}^{3+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 4-100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Bi-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Abb. 14 zeigt den linearen Zusammenhang von Fällungsmittelzusatz und Kollektormenge (a), (Korrelationskoeffizient $r = 0,9999$).

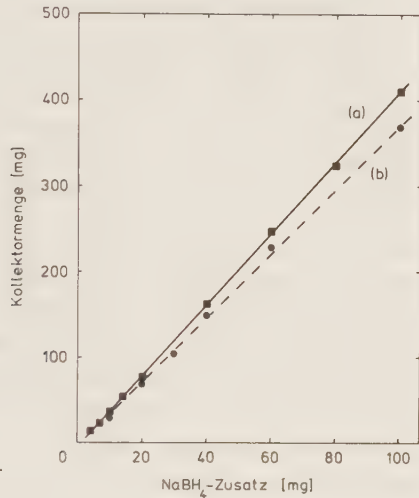


Abb. 14:

Abhängigkeit der ausgefällten Kollektormenge vom NaBH₄-Zusatz
 (a) undotierte Bi(NO₃)₃-Lösungen
 (b) dotierte Bi-Metall-Lösungen
 (10g Bi³⁺, 200ml, 1M HNO₃)

Infolge einer Reaktionshemmung bei der Metallabscheidung verläuft die erhaltene Gerade auch hier nicht streng durch den Koordinatenursprung. Die vor Fällungsbeginn hydrolytisch zersetzte NaBH₄-Menge beträgt etwa 1,1mg.

Zur Überprüfung des Anreicherungsverhaltens der Elementspuren Ag, Au, Cu, Pb, Pd, Pt und Tl wurde Bi-Metall (DEGUSSA) unter Anwendung der obengenannten Arbeitsparameter als Probenmaterial eingesetzt. Die optimale Säurekonzentration (1M HNO₃) wurde jeweils durch Lösen des Probenmaterials in 50ml halbkonzentrierter HNO₃ und anschließendes Auffüllen auf 200ml mit genügender Reproduzierbarkeit eingestellt.

Element	Ag	Au	Cu	Pb	Pd	Pt	Tl
Zusatz [μg]	50	50	100	50	50	100	50

Pb und Tl, die dem zugrundeliegenden Trennkonzent nach nicht anzureichern sein sollten, wurden lediglich zur Kontrolle mitgeführt.

Die aus dotierten und undotierten Proben ausgefällten Kollektormengen ergaben keinen signifikanten Einfluß der Elementspuren auf die Kollektorfällung und damit auf die Anreicherungsausbeuten. Selbst die aus mit konstanten Spurenmengen dotierten Lösungen von Bismut-Metall ohne sorgfältige pH-Einstellung gefällten Kollektormengen sind den entsprechenden aus undotierten exakt pH-eingestellten $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen vergleichbar: Steigung und Ordinatenabschnitt beider Geraden sind kaum voneinander verschieden (Abb. 14).

Die Analysen ergaben, daß Spuren Ag, Au, Pd und Pt bereits bei Zusätzen von 10mg NaBH_4 und Ausfällen von etwa 40mg Bi zu >95% angereichert werden. Die Anreicherungsausbeute für Cu ist $\leq 5\%$, obwohl es dem Standardpotential nach etwas edler ist als Bismut. Offensichtlich reicht die Potentialdifferenz aber noch nicht aus, um Kupferspuren vor der Matrix Bismut zu reduzieren (Kap.3.2). Blei und Thallium werden erwartungsgemäß nicht angereichert ($R_s < 5\%$).

4.3.1.3 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale

Die durch den Löseprozeß technischer Probenmaterialien bedingte Schwankung der Säurekonzentration innerhalb von Probenserien hat die Fällung unterschiedlicher Kollektormengen zur Folge. Dies ist weniger bedeutsam für den Anreicherungs-erfolg - sofern nur die jeweils erforderliche Mindest-Kollektormenge ausfällt - als für die AAS-Spuren-

bestimmung, die unter Umständen durch unterschiedliche Matrixgehalte der Meßlösungen beeinträchtigt werden kann. Ziel der folgenden Untersuchungen ist es daher, in getrennten Meßreihen für jedes Element den Einfluß des Matrixgehaltes auf die Spurensignale zu ermitteln.

Nach Vorgabe wechselnder Matrix- und konstanter Spuren Mengen aus Stammlösungen entspricht die weitere Probenvorbereitung der Arbeitsvorschrift (Kap.4.3.2.1), angefangen mit dem "Lösen des Kollektors".

Spurengehalte:

Element	Ag	Au	Pd	Pt
c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	5	5	5	10

Matrixgehalt:

1,0 - 40,0mg·ml⁻¹ Bi³⁺

Bezogen auf die Spurensignale matrixfreier Vergleichslösungen sind bei der AAS-Bestimmung von Ag, Au und Pd bis zu Bismutgehalten von 20mg·ml⁻¹ keine Störungen festzustellen. Innerhalb des vorgegebenen Meßumfangs verursachen höhere Matrixgehalte eine Signaldepression bis zu etwa 10%. Verantwortlich dafür ist offensichtlich kein spezifischer Matrixeffekt; vielmehr verändern die Viskositätsunterschiede von Proben- und Vergleichslösungen die Ansaugrate des Zerstäubers, die Aerosolausbeute und damit die Empfindlichkeit der Messung.

Ebenfalls frei von matrixbedingten Störungen ist die AAS-Spurenbestimmung von Ag, Au und Pd bei Variation des Spurengehaltes (Probenvorbereitung wie oben) aber konstanter Matrixkonzentration von 11mg·ml⁻¹ Bi³⁺, dies entspricht der zur quantitativen Anreicherung auszufällenden Kollektormenge von etwa 120mg Bi. Ein Empfindlichkeitsverlust, bestimmt aus den Steigungen der Eichgeraden matrixhaltiger und matrixfreier Lösungen abgestufter Spurengehalte, ergibt sich nur bei der AAS-Bestimmung von Silber und beträgt etwa 2%.

Untersuchter Spurenbereich:

Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
Ag	1,0 - 20	Pd	0,2 - 20
Au	0,3 - 20	Pt	3,0 - 100
Cu	10,0 - 75		

Lediglich die AAS-Bestimmung von Pt mit der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme wird durch die Matrix gestört: Die stark streuenden Pt-Spurensignale matrixhaltiger Probenlösungen sind um etwa 20-50% größer als die entsprechender matrixfreier Vergleichslösungen.

Mit der heißeren $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme erhält man vom Matrixgehalt der Lösung unabhängige Pt-Signale, deren Intensitäten denen matrixfreier Vergleichslösungen entsprechen.

4.3.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Pd und Pt in Bismut-Metall

Beschrieben wird ein Verfahren zur quantitativen Anreicherung von Spuren Ag, Au, Pd und Pt aus der salpetersauren Lösung von Bismut-Metall durch partielle reduktive Fällung der Matrix mit NaBH_4 . Die Methode ist weiterhin zur Spurenanreicherung aus Lösungen von Materialien mit Bismut als Hauptbestandteil anwendbar; gegebenenfalls müssen einige Arbeitsparameter dem Analysenproblem angepaßt werden.

4.3.2.1 Arbeitsvorschrift

10,0g Bismut-Metall (Korngröße < 2mm) werden in einem 250ml-Becherglas mit 50,0ml halbkonzentrierter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst; die nitrosen Gase werden verkocht. Durch Ergänzen mit Wasser auf 200ml erhält man die zur Fällung erforderliche Säurekonzentration von etwa $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3 (s. auch Anmerkung Kap.4.2.2.1). Bei Raumtemperatur werden der Probenlösung unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s 1,5ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) zugegeben. Der ausfallende schwarze, grobkörnige Niederschlag wird sofort anschließend unter Verwenden einer Hahn'schen Nutsche aus Glas über ein Cellulosenitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit etwa 15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) gegeben. Unter leichtem Erwärmen lösen sich Filter und Niederschlag auf. Durch Einengen auf etwa 3ml verdampft das überschüssige Brom. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird in einen 10ml-Meßkolben übergeführt. Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgewaschen und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit 20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS (C_2H_2 /Luft-Flamme) bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwenden von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert. Die weitere Probenbehandlung entspricht der Vorschrift.

4.3.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens

Nachfolgend sind die statistischen Kenngrößen des Analysenverfahrens aufgeführt. Als Probenmaterial wurde Bismut-Metall (DEGUSSA) einge-

setzt. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen beziehen sich jeweils auf ein Kollektiv von $N = 10$ Proben.

a) Präzision der Kollektorfällung

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 10,0g Bi-Metall
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift (Kap.4.3.2.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 30mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Bi-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)

Die Probenlösungen wurden zunächst nach dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Trennkonzent aufgereinigt: Für die statistischen Untersuchungen wurden also die von Eigengehalten an Spuren befreiten Filtrate unter Beachten obiger Arbeitsparameter eingesetzt. Damit standen Proben zur Verfügung, bei denen der mögliche Einfluß von Elementspuren auf die Kollektorfällung weitgehend ausgeschlossen war.

Auswertung:

Kollektormenge	: $\bar{x} = 125,2\text{mg Bi}$
Standardabweichung	: $s = 4,6\text{mg}$
Rel. Standardabweichung	: $s_r = 3,7\%$

Die Wiederholung dieser Meßreihe unter Einsatz von Metalleinwaagen und Zusätzen an Ag^+ , Au^{3+} und Pd^{2+} von jeweils $30\mu\text{g}$ sowie an Cu^{2+} und Pt^{4+} von jeweils $100\mu\text{g}$ entsprechend der Arbeitsvorschrift (Kap.4.3.2.1) führte zu folgenden Ergebnissen:

Auswertung:

Kollektormenge	: $\bar{x} = 112,0\text{mg Bi}$
Standardabweichung	: $s = 4,4\text{mg}$
Rel. Standardabweichung	: $s_r = 3,9\%$

Übereinstimmend bei beiden Reihen ist die geringe Streuung der jeweiligen Einzelwerte; die zugehörigen Mittelwerte weichen dagegen signifikant voneinander ab (t-Test), wobei aus dotierten Lösungen geringere Kollektormengen erhalten werden (siehe auch Abb. 14). Ab-

weichungen der Mittelwerte in dieser Größenordnung wurden auch in weiteren Meßreihen und zwar unabhängig vom Spurenzusatz festgestellt. Im Bereich der hier ausgefällten Kollektormengen hat dies aber keinen Einfluß auf die Anreicherungsausbeuten

b) Präzision des Fällungs-pH-Wertes

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Bi-Metall
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.3.2.1)

Auswertung:

pH-Wert der Probenlösung : $\bar{x} = \text{pH } 0,5 \pm 0,04$

Entsprechend der begrenzten Richtigkeit von Messungen mit der Einstabmeßkette in diesem pH-Bereich ist der angegebene Zahlenwert als Schätzwert zu verstehen. Die in weiteren Probenserien unter den genannten Arbeitsbedingungen bestimmten pH-Werte lagen jeweils innerhalb des angegebenen Intervalls.

c) Präzision der Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Bi-Metall
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.3.2.1)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die nachfolgende Zusammenstellung der Ergebnisse enthält die Anreicherungsausbeuten sowie deren prozentuale relative Standardabweichungen für konstante bzw. variierte Spurenzusätze. In beiden Versuchsreihen ist die Streuung der Ausbeuten für Silber gegenüber der der anderen Elemente etwas erhöht. Die Ursache dafür ist vermutlich eine inhomogene Verteilung des Silbers in dem als Probenmaterial eingesetzten Bismut-Metall. Bezüglich der Anreicherung von Kupferspuren wurde das negative Ergebnis der Untersuchungen in Kap.4.3.1.2 bestätigt.

Auswertung (konstant dotierte Spurenzusätze):

Element	Spuren- zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	3,0	> 95	4,4
Au	3,0	> 95	1,9
Cu	10,0	< 5	-
Pd	3,0	> 95	1,0
Pt	10,0	> 95	2,7

Auswertung (ansteigend dotierte Spurenzusätze):

Element	Eichumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	1,0*- 20,0	> 95	2,9
Au	0,3 - 20,0	> 95	1,9
Cu	10,0 - 75,0	< 5	-
Pd	0,2 - 20,0	> 95	0,8
Pt	3,0 - 100,0	> 95	5,1**

Bei den Messungen zur Reproduzierbarkeit innerhalb vorgegebener Eichintervalle wurde der relativ hohe Silbergehalt des Bismut-Metalls bei der Dotierung berücksichtigt {*}. Der mit ** gekennzeichnete Wert für Platin wurde unter Verwenden der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme bestimmt.

Die zur Kontrolle eingesetzten Kupferspuren erreichen zwar bei steigendem Zusatz auch höhere Gehalte im Spurenkonzentrat, die Anreicherungsausbeute beträgt jedoch, unabhängig vom Spurenzusatz, in allen Fällen < 5%.

d) Nachweisgrenzen (3s)

Aufgrund nicht zu vernachlässigender Verunreinigungen, besonders durch Silber, war eine unmittelbare Bestimmung der Nachweisgrenzen unter Einsatz des vorhandenen Bismut-Metalls nicht möglich. Erst nach vorangegangener Kollektorfällung zur Aufreinigung des Probenmaterials konnten die Filtrate für diese Untersuchungen verwendet werden.

Arbeitsparameter:

Einwaage : 10,0g Bi-Metall
 Probenvorbereitung : Arbeitsvorschrift (Kap.4.3.2.1)
 Spurenbestimmung : AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Auswertung:

Element	Ag	Au	Pd	Pt
c [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$] (N = 25)	0,02	0,08	0,1	0,5

4.3.2.3 Analyse technischer Produkte

Unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens wurden folgende Materialien analysiert:

a) Bismut-Metall (DEGUSSA, Werk Marquart, Bonn 3)

Referenzdaten für die Edelmetallgehalte waren nicht verfügbar. An Silber enthält das Probenmaterial nach Angaben des Herstellers max. $300 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

Analysenergebnis:

Ag :	1,4 ± 0,1 µg·g ⁻¹	
Au :	≤ 0,2 µg·g ⁻¹	{*}
Pd :	≤ 0,2 µg·g ⁻¹	{*}
Pt :	≤ 1,0 µg·g ⁻¹	{*}

{*: Schätzwert der Garantiegrenze für Reinheit}

Die Streuung der Analysenwerte für die Silberbestimmung ($s_r = 13,2\%$) bestätigt die Aussagen vorangegangener Untersuchungen bezüglich der Inhomogenität des Probenmaterials.

b) Bismut-Metall (Merck, Art.-Nr. 12400)

Referenzdaten für die Edelmetallgehalte waren nicht verfügbar. Analysiert wurde Probenmaterial zweier Lieferungen (a,b) des Herstellers.

Analysenergebnis:

Ag :	3,3 ± 0,1 µg·g ⁻¹	(a)
	6,4 ± 0,3 µg·g ⁻¹	(b)
Au :	≤ 0,2 µg·g ⁻¹	{*}
Pd :	≤ 0,2 µg·g ⁻¹	{*}
Pt :	≤ 1,0 µg·g ⁻¹	{*}

{*: Schätzwert der Garantiegrenze für Reinheit}

4.4 BLEI

Nach Literaturangaben (22,66) reagiert Pb^{2+} mit NaBH_4 bei pH 5 bis 6 unter Abscheidung von metallischem Blei; weitere unmittelbare Reaktionsprodukte des Bleis wurden in den zitierten Arbeiten nicht identifiziert. In den von KRAMER (66) angegebenen Reaktionsbedingungen wird NaBH_4 im Überschuß verwendet. Die Ergebnisse eigener Untersuchungen zur partiellen reduktiven Fällung von Blei zeigen, daß selbst in neutralen Lösungen die Hydrolyse des NaBH_4 dominiert, während die Metallreduktion nur etwa 12% der eingesetzten Reagenzmenge umsetzt. Das erhaltene grauschwarze, zunächst fein verteilte Fällungsprodukt ist offensichtlich sehr oxidationsanfällig. KRAMER (66) beobachtet die Bildung eines weißen bis gelben Belages auf der Oberfläche des Niederschlages; die vorgegebene Metallmenge (etwa 90mg Pb) wird quantitativ abgetrennt. Allerdings ist die Auswaage des Reaktionsproduktes um etwa 15% gegenüber der Metalleinwaage erhöht. Diese Beobachtungen werden in eigenen Untersuchungen bestätigt: Direkt nach der Filtration zeigt die Oberfläche deutliche Farbänderungen über weiß nach gelb. Nach Trocknen betrug der Bleigehalt des im Vakuum aufbewahrten Niederschlages etwa 92%. Erfolgen Filtration und Trocknung in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre, so erhöht sich der Metallgehalt auf etwa 95%. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von KRAMER (66) identifizieren zwar das durch Reduktion mit NaBH_4 erhaltene Fällungsprodukt als eine Mischung von Pb-Metall und PbO , offensichtlich ist der Niederschlag zunächst aber rein metallisch. Aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche unterliegt er jedoch schon während der Trocknungsphase einer schrittweisen Oxidation.

In alkalischer Lösung gelingt die Reduktion von Pb^{2+} mit NaBH_4 nicht; KRAMER (66) beobachtet unter diesen Bedingungen die Bildung eines weißen Niederschlages vermutlich von Bleihydroxid oder Bleimetaborat.

Eines der wenigen bekannten Beispiele der analytisch-chemischen Anwendung von NaBH_4 zur selektiven Trennung von Mehrkomponentengemischen ist die von SCHAEFFER et al. (64) beschriebene quantitative Fällung von Blei mit NaBH_4 -Überschuß bei pH 5,6 aus Modell-Lösungen mit Blei und Barium bzw. Blei und Zink.

4.4.1 Optimierung der Arbeitsparameter

Unter den bislang in dieser Arbeit untersuchten Elementen ist Blei das erste Element in der Spannungsreihe unterhalb des Wasserstoffs. Bei den nun folgenden Untersuchungen gewinnt daher die säurekatalysierte Hydrolyse des NaBH_4 gegenüber der Metallreduktion zunehmend an Bedeutung. Das zur reduktiven Fällung der Matrix erforderliche Reduktionsvermögen wird dementsprechend im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen erst bei wesentlich geringerer Acidität der Probenlösung erreicht. Von Vorteil ist die Hemmung der reduktiven Wasserstoffabscheidung aufgrund der hohen Überspannung, die in manchen Fällen erst eine Metallabscheidung ermöglicht.

4.4.1.1 Einfluß der Acidität auf die Kollektorfällung

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 16,0g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \hat{=} 10,0\text{g Pb}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 0-1,0 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Pb-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)

Abb. 15 zeigt die Abhängigkeit der ausgefällten Kollektormenge von der Acidität undotierter Probenlösungen.

Auffällig ist die große Empfindlichkeit der Kollektorfällung gegenüber Aciditätsänderungen im Bereich geringer Säurekonzentrationen. Mit zunehmender Acidität der Lösung bestimmt neben der verstärkten Hydrolyse des NaBH_4 die rasch fortschreitende Auflösung des feinverteilt ausfallenden Metalls die abtrennbare Kollektormenge. Dies ist ein Vorgang, der bei den in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs stehenden Elementen erst bei wesentlich höherer Acidität, dann allerdings spontan einsetzt. Erwartungsgemäß ist der Aciditätsbereich, in dem unter Analysenbedingungen eine reduktive Fällung von Blei über-

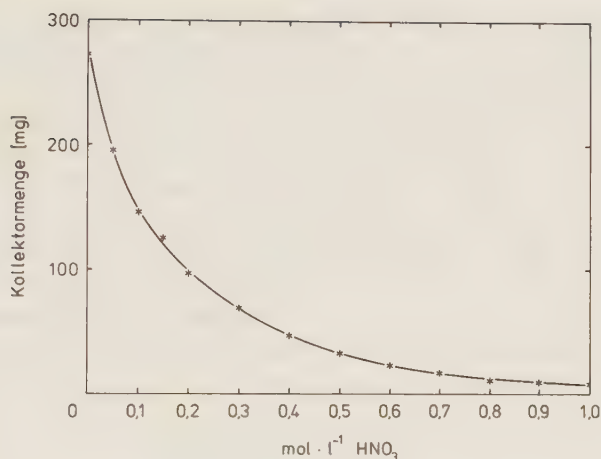


Abb. 15: Abhängigkeit der ausgefällten Bleimenge von der Acidität der Probenlösung (10g Pb²⁺, 200ml, 100mg NaBH₄)

haupt möglich ist, gegenüber den zuvor untersuchten edleren Elementen schmaler und zu Werten geringerer Acidität hin verschoben.

4.4.1.2 Einfluß des NaBH₄-Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 16,0g Pb(NO ₃) ₂ $\hat{=}$ 10,0g Pb ²⁺
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 0,025 M HNO ₃
NaBH ₄ -Zusatz	: 10-200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Pb-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Unter Berücksichtigung der bei Metalleinwagen von 10g Blei für den Löseprozeß erforderlichen Säuremenge bleibt nach abgeschlossener Probenvorbereitung ein Restgehalt von etwa 0,025M HNO₃. Entspre-

chend angesäuerte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen wurden mit folgenden Spurenzusätzen dotiert:

Element	Ag	Au	Bi	Cu	Pd	Pt
Zusatz [μg]	10	50	100	100	10	100

Der bei Anfällung der Matrix Blei mit steigenden NaBH_4 -Zusätzen ausfallende Niederschlag folgt einer linearen Abhängigkeit (Korrelationskoeffizient $r = 0,9993$), dargestellt in Abb. 16.

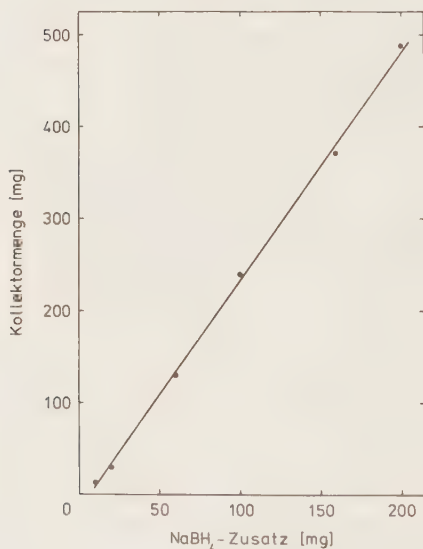


Abb. 16:
Abhängigkeit der ausgefällten
Bleimenge vom NaBH_4 -Zusatz
(10g Pb^{2+} , 200ml, 0,025M HNO_3)

Analog zu den Kollektorfällungen vorangegangener Untersuchungen verläuft die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung; sie schneidet die Abszisse bei 7,4mg NaBH_4 . Diese vor Beginn einer Bleifällung hydrolytisch zu basischem Metaborat zersetzte NaBH_4 -Menge bewirkt an der Eintropfstelle der Reagenzlösung eine pH-Wert-Erhöhung, die ihrerseits - ebenso wie die anwesenden Elementspuren (24) - die reduktive Metallabscheidung bei weiterem NaBH_4 -Zusatz begünstigt. Die tatsächlich abgetrennte Kollektormenge wird jedoch auch durch die

Dauer des jeweiligen Filtriervorganges bestimmt: Große Kollektormengen, große Fällungsvolumina oder dichte Filter verlängern die Filtration, so daß bei Fällungen aus 0,025M HNO_3 bereits merkliche Anteile des zunächst ausgefällten Bleis wieder in Lösung gehen können. Zur Überprüfung des Anreicherungsverhaltens von Ag, Au, Bi, Cu, Pd und Pt wurden Bleimengen zwischen 2,5 und 250mg durch Variation des NaBH_4 -Zusatzes (4 bis 100mg) ausgefällt. Nach Aussage der Analysen genügt zur quantitativen Anreicherung ($R_s \geq 95\%$) aller angegebenen Elemente ein Kollektor von etwa 30mg Blei, entsprechend einem NaBH_4 -Zusatz von 20mg (Abb. 17).

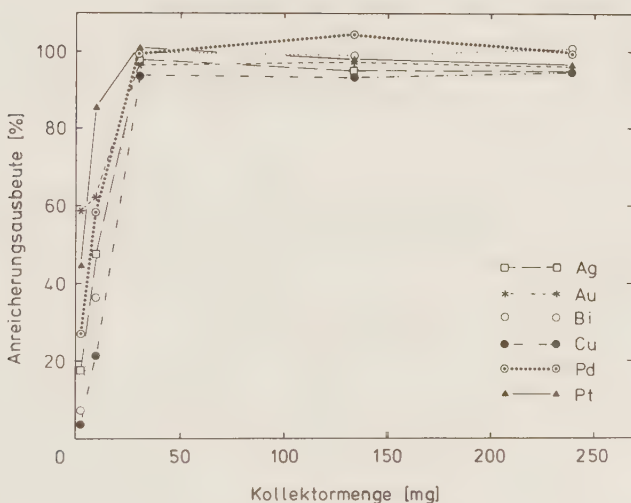


Abb. 17: Anreicherung von Ag, Au, Bi, Cu, Pd und Pt in Abhängigkeit von der ausgefällten Kollektormenge (10g Pb^{2+} , 0,025M HNO_3)

Mit geringeren Kollektormengen nehmen die Ausbeuteverluste stark zu, wobei die Werte für Bismut und Kupfer erwartungsgemäß rascher abfallen als die der Edelmetalle. Zur Kontrolle mitgeführte Spuren Cd, Fe, Ni und Zn wurden nicht angereichert ($R_s < 5\%$). Wie weitere Untersuchungen (86) zeigten, ist unter den genannten Bedingungen auch Rhodium quantitativ anzureichern, während das dem Blei etwa potentialgleiche Zinn nur zu 80-90% mitgefällt wird. Elemente, die mittels

NaBH_4 über die Gasphase als Metall bzw. Hydrid abgetrennt werden können, finden sich ebenfalls nur unvollständig im Kollektor-Niederschlag wieder: z.B. Hg zu etwa 80%, Sb zu etwa 15%.

4.4.1.3 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale

Die ausgefällte Kollektormenge beeinflusst nicht nur das Anreicherungsverhalten der Elementspuren, sondern oberhalb bestimmter Gehalte im Spurenkonzentrat auch deren AAS-Bestimmung. Ziel der Spurenanreicherung sind hohe Anreicherungsausbeuten durch Fällung einer möglichst geringen Kollektormenge; Überschreitungen dieser Mindestmenge bleiben solange unkritisch, wie kein störender Einfluß der Matrix auf die Analysensignale der zu bestimmenden Spuren auftritt.

Um dies zu überprüfen, wurden zunächst Modell-Lösungen analysiert, die in 20%iger Bromwasserstoffsäure konstante Spurengehalte von je $1\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} und Pd^{2+} sowie $5\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Bi^{3+} bei ansteigenden Blei-Zusätzen zwischen $0\text{-}100\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Pb^{2+} enthielten. Der gemessene Signalverlauf ist bei allen Elementen sehr ähnlich (Abb. 18). Dies gilt auch bei Änderung der Spurenkonzentrationen über den Bereich einer Größenordnung: Selbst in relativ hoher Konzentration - bis zu etwa $25\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Pb^{2+} - ist der Einfluß des Kollektorelementes auf die Spurenbestimmung durch Flammen-AAS vernachlässigbar klein; oberhalb dieser Konzentration nehmen die Signalthöhen im Untersuchungsbereich - vermutlich infolge ansteigender Viskosität der Probenlösung - bis auf etwa 90% des unbeeinflussten Wertes ab. Als Beispiel für dieses Verhalten ist der Signalverlauf für Kupfer in Abb. 18 dargestellt.

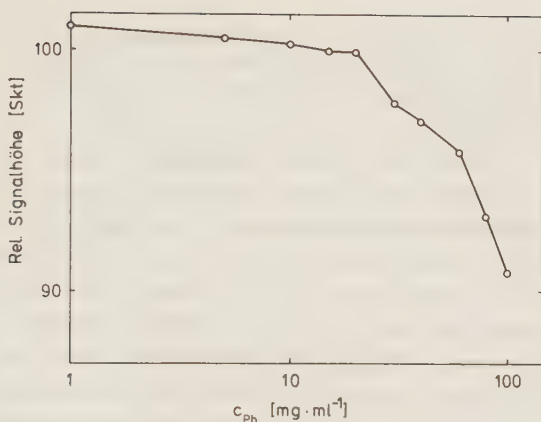


Abb. 18: Einfluß des Bleigehaltes der Meßlösung auf die Signalthöhe von Kupfer ($10\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Cu^{2+} in 20%iger HBr)

Die Bestimmung des Platins mit der C_2H_2 /Luft-Flamme ist auch hier nicht frei von Matrixstörungen. Bereits geringe Blei-Gehalte führten zu einer erheblichen Signaldepression und zu erhöhten Streuungen der Meßwerte; der Platin-Gehalt der Meßlösungen ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen der bereits diskutierten Cu/Pt-Wechselwirkungen (Kap.4.2.1.5). Da zur Reinheitskontrolle von Feinblei die Bestimmung der Platinmetalle in der Praxis bislang ohne Bedeutung ist, wird hier zunächst auf Untersuchungen zur Eliminierung der Störungen verzichtet. Näheres zum Chemismus der Matrix/Platin-Wechselwirkungen siehe Kap.7.1.

Matrixbedingte Empfindlichkeitsänderungen, bestimmt aus den Steigungen der Regressionsgeraden für die AAS-Signale matrixfreier und matrixhaltiger Spurenlösungen ($25\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Pb^{2+}) liegen in einem Intervall von $\pm 1\%$. Ausgenommen ist Gold; hier beträgt der Empfindlichkeitsverlust etwa 4%. Diese Angaben gelten für folgende Konzentrationsbereiche:

Ag :	0,05 - 5 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Au :	0,5 - 15 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Bi :	2,5 - 50 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Cu :	0,25 - 10 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Pdt :	0,2 - 10 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

4.4.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cu und Pd in Blei-Metall bzw. Materialien mit Blei als Hauptbestandteil. Blei als Hilfskollektor

Am Beispiel der Matrix Blei wurden exemplarisch Anwendungsmöglichkeiten der reduktiven Fällung zur Spurenanreicherung aus verschiedenartigen Probenmaterialien untersucht. Neben der einfachen Handhabung besonders bemerkenswert ist der ungewöhnlich große Eichumfang; er umfaßt in Einzelfällen Konzentrationen über fünf Zehnerpotenzen. Die Leistungsfähigkeit des Anreicherungsschrittes ist dabei weitgehend unabhängig auch von dessen Bleigehalt. So eignet sich das Verfahren der partiellen reduktiven Fällung der Matrix Blei zur Analyse von Bleimetall und Produkten mit hohem Bleigehalt ebenso wie zur Analyse bleifreier, mit wenigen Milligramm Blei als Hilfsmatrix dotierter Probenmaterialien, aus denen das eingesetzte Blei anschließend als Kollektor wieder ausgefällt wird. Letztere Anwendung bietet zudem die Möglichkeit einer selektiven Spurenanreicherung der obengenannten Elemente. Eine besonders interessante Einsatzmöglichkeit für dieses Verfahren ist die Abtrennung von Edelmetallen aus den durch "verbleiendes Schmelzen" edelmetallhaltiger Proben erhaltenen Bleireguli als Alternative zum Treibprozeß der Dokimasie. Gegenüber der dokimastischen Edelmetallbestimmung ermöglicht die partielle reduktive Fällung mit nachfolgender AAS-Analyse des Kollektors die Bestimmung einer größeren Anzahl von Elementen in kürzerer Zeit und mit einem relativ geringen instrumentellen Aufwand.

Bei der Analyse der für die Herstellung von Hartblei (Pb/Sb-Legierungen für Lager und Starterbatterien) gebräuchlichen Feinbleisorten ist beispielsweise die Bestimmung von Spuren Cu und Ag wegen ihres Einflusses auf wichtige Werkstoffeigenschaften von Bedeutung. So bewirkt Cu neben der "Kornfeinung", die für eine riß- und porenfreie Erstarrung erforderlich ist, ebenso wie Ag die Verbesserung des Gießverhaltens. Nach Untersuchungen an hochreinem Blei (87) verringern Spuren Ag und Au drastisch die Korngrenzenwanderung.

Die nachstehend aufgeführte Arbeitsvorschrift gilt für die Analyse von Feinblei. Bezüglich der Probenvorbereitung zur Spurenbestimmung in Bleiglas siehe Kap.7.5.5; die Beschreibung der Spurenanreicherung mit Blei als Hilfskollektor erfolgt in Kap.4.4.2.3e.

4.4.2.1 Arbeitsvorschrift

10,0g Feinblei werden im 250ml-Becherglas unter leichtem Erwärmen in 25ml 32%iger Salpetersäure gelöst. Die überschüssige Säure wird anschließend so weit abgeraucht, daß ein fester Kristallrückstand verbleibt, von dem aber noch dichte Salpetersäure-Nebel entweichen sollten. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in 200ml Wasser gelöst (s. Anmerkung Kap.4.2.2.1) und die Lösung bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s mit 5,0ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) versetzt. Unter Verwenden einer zerlegbaren Hahn'schen Nutsche aus Glas wird der grauschwarze Niederschlag sofort anschließend über ein Cellulosenitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit etwa 15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) gegeben. Gegenüber Königswasser hat die Bromwasserstoffsäure den Vorteil, daß in ihr auch nach Verdünnen auf etwa 20% HBr noch größere Mengen Blei und Silber als Bromokomplexe in Lösung gehalten werden können. Filter und Niederschlag lösen sich unter leichtem Erwärmen auf. Durch Einengen dieser Lösung verdampft das überschüssige Brom. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird in einen 10ml-Meßkolben übergeführt. Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgewaschen und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit 20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS (C_2H_2 /Luft-Flamme) bestimmt.

Anmerkung:

Bei Spurenkonzentraten mit extrem hohen Silbergehalten fällt während des Einengens ein gelber Niederschlag (vermutlich AgBr) aus, der durch sofortigen Zusatz einiger Milliliter des Gemisches HBr/Br_2 (Lösung B, Kap.7.5.7) wieder in Lösung gebracht werden kann. Das überschüssige Brom ist anschließend sehr schonend abzdampfen. Die weitere Probenbehandlung entspricht den obigen Angaben. Für die AAS-Bestimmung empfiehlt sich die Verdünnung derartiger Proben mit 20%iger HBr.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwenden von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert. Die weitere Probenbehandlung entspricht der Vorschrift.

Eine vereinfachte Eichung des Bestimmungsverfahrens gelingt mit Vergleichslösungen, in denen in 20%iger HBr $20\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Pb^{2+} und die zu bestimmenden Elementspuren im Bereich der im Probenmaterial zu erwartenden Konzentrationen enthalten sind. Die Überprüfung der Titerbeständigkeit solcher Lösungen mit Spurengehalten um $1\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, aufbewahrt in Duranglasgefäßen, ergab über mehrere Wochen keine meßbaren Veränderungen. Für häufig sich wiederholende Analysen ähnlicher Probenmaterialien können deshalb entsprechende Eichsätze auf Vorrat gehalten werden. Zur Herstellung solcher Vergleichslösungen empfiehlt es sich, von einer Blei-Stammlösung höherer Konzentration auszugehen und aliquote Teile davon mit verdünnten Lösungen der Spuren zu dotieren.

4.4.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens

An Kollektiven von jeweils $N = 10$ Proben wurden die statistischen Kenngrößen des Verfahrens bestimmt.

a) Präzision der Kollektorfällung

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 10,0g Feinblei (99,99% Pb)
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift (Kap.4.4.2.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
NaBH_4 -Zusatz	: 100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Pb-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)

Die Kollektorfällung erfolgte bei einem nach der Probenvorbereitung verbleibenden Restgehalt an Säure von etwa $0,02\text{M}$ HNO_3 ohne weitere pH-Einstellung. Nach Abfiltrieren des Kollektors wurde dessen Bleige-

halt nach Auflösen in verdünnter Salpetersäure komplexometrisch bestimmt.

Auswertung:

Kollektormenge	: $\bar{x}$ = 253,4mg Pb
Standardabweichung	: s = 5,8mg
Rel. Standardabweichung	: s_r = 2,3%

Die geringe Streuung in der Masse des Kollektors weist auf die gute Präzision der pH-Einstellung allein durch Abdampfen überschüssiger Säure hin. Das ausgefällte Blei überschreitet in dieser Versuchsreihe zwar die in Kap.4.4.1.2 zur quantitativen Anreicherung ermittelte Mindestmenge, sie kann durch Verringern des Fällungsmittelzusatzes jedoch reduziert werden. Ergänzend wurde die Präzision der Kollektorfällung an angesäuerten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen höherer Acidität (0,1M HNO_3) nach pH-Einstellung überprüft:

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 16,0g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \hat{=} 10,0\text{g Pb}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 0,1 M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	: 100mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Pb-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)

Auswertung:

Kollektormenge	: $\bar{x}$ = 149,1mg Pb
Standardabweichung	: s = 2,6mg
Rel. Standardabweichung	: s_r = 1,8%

b) Präzision der Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 10,0g Feinblei (99,99% Pb)
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift (Kap.4.4.2.1)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die nachfolgenden Zusammenstellungen enthalten die Anreicherungsausbeuten sowie deren prozentuale relative Standardabweichung aus Versuchsreihen mit konstanten und variierten Spurengehalten. In der ersten Meßreihe wurden zu den im Probenmaterial vorhandenen Eigen-

gehalten jeweils 10 bzw. 100µg Au³⁺ und Pd²⁺, 100µg Pt⁴⁺ sowie 20µg Rh³⁺ dotiert.

Auswertung (konstante Spurengehalte):

Element	Spuren- gehalt [µg·g ⁻¹]	Anreicherungs- ausbeute R _s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s _r [%]
Ag	0,2	> 95	5,1
Au	10,0	> 95	6,4
	1,0	> 95	4,1
Bi	45,0	> 95	3,8
Cu	0,4	> 95	3,2
Pd	10,0	> 95	2,3
	1,0	> 95	1,9
Pt	10,0	> 95	7,7 (88)
Rh	2,0	> 95	2,2 (88)

Zur Bestimmung der Präzision der Anreicherung innerhalb des bearbeiteten Eichumfangs wurden die Einwaagen von Blei-Metall mit steigenden Spurenzusätzen dotiert. Die weitere Probenvorbereitung entspricht den obigen Angaben.

Auswertung (ansteigend dotierte Spurenzusätze):

Element	Eichumfang [µg·g ⁻¹]	Anreicherungs- ausbeute R _s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s _r [%]
Ag	0,2 - 10000	> 95	1,3
Au	0,5 - 15	> 95	2,3
Bi	1 - 200	> 95	3,4
Cu	0,2 - 10	> 95	1,5
Pd	0,5 - 10	> 95	2,0
Pt	10 - 50	> 95	-
Rh	2 - 10	> 95	-

Der Eichumfang wurde bezüglich der in technischen Probenmaterialien nachweisbaren Elemente den zu erwartenden Spurengehalten angepaßt. Dazu gehörten die in der Dokimasie von Erzkonzentraten anfallenden Bleireguli mit hohem Silbergehalt sowie Feinblei mit Ag- und Cu-Gehalten im unteren $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich. Die obigen Angaben für Silber basieren wegen des großen Eichumfangs auf der Auswertung eines Kollektivs von $N = 30$ Proben. Für Pt und Rh wurden lediglich die Anreicherungsausbeuten im angegebenen Untersuchungsbereich ermittelt (88).

c) Nachweisgrenzen (3s)

Da in bezug auf Ag, Bi und Cu kein genügend reines Blei in der erforderlichen Menge zur Verfügung stand, wurden die Nachweisgrenzen, ohne Probenmaterial einzusetzen, aus den Blindwertstreuungen aller zur Analyse notwendigen Reagenzien sowie aus dem Signalrauschen bei der Spurenbestimmung ermittelt. Die angegebenen Daten können deshalb nur als Schätzwerte angesehen werden.

Element	Ag	Au	Bi	Cu	Pd	Pt	Rh
$c \text{ } [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]$	0,05	0,1	0,2	0,05	0,3	2	0,3

4.4.2.3 Analyse technischer Produkte

Die Richtigkeit des vollständigen Analysenverfahrens wurde an folgenden Probenmaterialien überprüft:

a) Feinblei (GDMB-Ringversuch, Probe 5A/72)

Analysenergebnis:

Element	Referenzwerte [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Analysenwerte [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Ag	0,16	$0,17 \pm 0,01$
Bi	45	$43 \pm 1,8$
Cu	0,41	$0,41 \pm 0,02$

Die angegebenen Referenzwerte sind Mittelwerte der in Ringanalysen unter Beteiligung mehrerer Laboratorien nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Analysendaten. Entsprechende Werte für die Gehalte an Gold und den Platinmetallen waren nicht verfügbar.

b) Feinblei (Berzelius-Bleihütte, Stolberg/Rhld.)

Das Probenmaterial wurde Feinblei-Chargen der laufenden Produktion entnommen. Die Referenzwerte der Proben F-Pb 0-2 sind Herstellerangaben aus spektrochemischer Bestimmung.

Analysenergebnis:

Probe	Referenzwerte [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]			Analysenwerte [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]		
	Ag	Bi	Cu	Ag	Bi	Cu
F-Pb 0	6,3	48	1,3	6,9	49	2,0
F-Pb 1	20	110	10	19	110	10
F-Pb 2	33	180	18	29	170	17

Die entsprechend der Arbeitsvorschrift gemessenen Analysenwerte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einwaagen. Vertrauensbereiche wurden hier nicht angegeben, da die zuvor ermittelten Daten für die Standardabweichung des Verfahrens nicht auf die tabellierten hohen Elementkonzentrationen zu übertragen sind. Die Bestimmung der Standardabweichung anhand der analysierten Proben war wegen der geringen Menge des jeweils verfügbaren Materials nicht möglich.

c) Bleireguli (Preussag-Boliden-Blei GmbH, Nordenham)

Die untersuchten Bleireguli wurden nach Mischen entsprechender Silber-, Gold- und Bleimengen im Induktionsofen erschmolzen. Eine Kontrolle der tatsächlichen Spurengehalte durch den Hersteller ist nicht erfolgt. Die angegebenen Referenzwerte entsprechen also den Einwaagen.

Analysenergebnis:

Probe	Referenzwerte		Analysenwerte	
	Ag[mg·g ⁻¹]	Au[μg·g ⁻¹]	Ag[mg·g ⁻¹]	Au[μg·g ⁻¹]
1a	2,41	2,5	2,41	1,7
1b	1,30	1,3	1,28	0,9
2c	3,02	3,1	3,04	2,4
2d	4,30	4,4	4,19	3,4
3a	7,99	8,0	7,59	6,9
3c	6,08	6,1	5,83	5,3

Die Analysenwerte der Tabelle sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelergebnissen. Bedingt durch die geringe Menge an Probenmaterial (30-40g pro Regulus) konnte die Standardabweichung zur Angabe des Vertrauensbereiches für diese Spurenkonzentrationen nicht bestimmt werden. Die früher ermittelten Daten für die Standardabweichung des Verfahrens sind auf die tabellierten hohen Elementkonzentrationen nicht zu übertragen.

Mit Ausbeuten von $R_s > 95\%$ ist die Übereinstimmung der Werte für Silber in dieser Tabelle zufriedenstellend. Weniger befriedigend sind die Analysendaten für Gold. Hier steigt die Anreicherungsausbeute mit zunehmenden Goldgehalten von etwa 70% auf 85% an. Wegen der guten Übereinstimmung der jeweiligen drei Einzelwerte einer Probe sind Inhomogenitäten im Probenmaterial auszuschließen. Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob die Diskrepanzen zwischen den Referenz- und Analysenwerten auf Dosierfehler bei der Probenherstellung oder auf Meßfehler bei der Analyse der Spurenkonzentrate zurückzuführen sind.

d) Bleiglas (Blei-Silikat-Sonderglas, Schott Glaswerke, Mainz)

Zur Anreicherung von Ag, Au, Bi, Cu, Pd und Pt aus dem Mehrkomponentensystem "Bleiglas" kann die partielle reduktive Fällung der Matrixkomponente Blei verwandt werden. Die Anwesenheit des kollektorbildenden Elementes Blei im Probenmaterial erspart also den Zusatz einer die Kollektorfunktion übernehmenden Fremdkomponente und verringert damit die Kontaminationsgefahr.

Analysiert wurde optisches Bleiglas der Zusammensetzung:

SiO_2	:	42%
PbO	:	50%
K_2O	:	7%

Angaben des Herstellers über Art und Gehalt von Elementspuren lagen nicht vor.

Für die bei diesem Probenmaterial zusätzlich erforderlichen Arbeitsgänge wie Zerkleinerung und Aufschluß gilt die spezielle Arbeitsvorschrift V (Kap.7.5.5); die Spurenanreicherung erfolgte entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kap.4.4.2.1). Die hier eingesetzten relativ geringen Einwaagen von 4,5g Bleiglas sind in der begrenzten Menge an verfügbarem Probenmaterial begründet; prinzipiell sind höhere Probeneinsätze möglich.

Die Kontrolle des pH-Wertes der Probenlösung vor der Kollektorfällung ergab folgende Resultate:

Auswertung:

pH-Wert der Probenlösung : $\bar{x}$ = pH 1,25
 Rel. Standardabweichung : s_r = 3,4%

Wie schon bei vorangegangenen Untersuchungen, so ist auch hier die Reproduzierbarkeit des sich einstellenden Fällungs-pH-Wertes allein durch Eindampfen der Probenlösung bis zur Trockne und anschließendes Aufnehmen zufriedenstellend. Die gegenüber den Versuchen mit Blei-Metall etwas erhöhte Restacidität verringert erwartungsgemäß (Abb. 15) die bei NaBH_4 -Zusatz ausfallende Bleimenge; nach Abb. 17 ist dies aber für den Anreicherungs-erfolg unbedeutend:

Auswertung:

Kollektormenge : $\bar{x}$ = 125,7mg Pb
 Standardabweichung : s = 4,2mg
 Rel. Standardabweichung : s_r = 3,3%

Im Hinblick auf die in Bleiglas zu erwartenden geringen Spurengehalte bestand in Einzelfällen die Notwendigkeit, den bisher untersuchten Eichumfang bis zu etwa einer Größenordnung nach unten hin zu erweitern. Die Bestimmung der Anreicherungs-ausbeuten für diesen Bereich bestätigte die bereits bekannten Angaben: Die Anreicherung der in Frage kommenden Elementspuren ist auch hier quantitativ ($R_s > 95\%$). Dies bedeutet, daß das beschriebene Verfahren nach einer dem Probenmaterial entsprechenden Modifizierung des Löseprozesses ohne weitere Änderungen der Arbeitsparameter bei gleicher Leistungsfähigkeit auf die Matrix "Bleiglas" anwendbar ist.

Analysenergebnis:

Ag :	$0,07 \pm 0,01 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
Au :	$\leq 0,2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	{*}
Bi :	$\leq 0,4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	{*}
Cu :	$0,32 \pm 0,02 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
Pd :	$\leq 0,6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	{*}
Pt :	$\leq 4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	{*}

{*: Schätzwert der Garantiegrenze für Reinheit}

e) Selektive Anreicherung der Elementspuren Ag, Au, Bi, Cu, Pd und Pt aus Lösungen von Zinknitrat durch reduktive Fällung von Blei als Hilfskollektor

Aufgrund seines sehr negativen Redox-Standardpotentials von $-0,76\text{V}$ (23) ist Zink der reduktiven Fällung mit NaBH_4 nicht zugänglich. Die prinzipiell mögliche Verwendung eines alkalischen Reaktionsmediums ist wegen der Hydroxid- bzw. Hydroxokomplexbildung von Matrix und Spuren praktisch ausgeschlossen, nicht zuletzt auch aufgrund der damit verbundenen Potentialverschiebung zu negativeren Werten. Bei Fällungsversuchen im Bereich von pH 5-6 mit NaBH_4 -Überschuß erhielten SCHAEFFER et al. (64) einen weißen Niederschlag vermutlich von Hydroxid oder Borat. Ungeachtet dieses Reaktionsverhaltens ist aus Lösungen von Analysenproben mit Zink als Matrix die selektive Anreicherung einiger Spuren nach dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Trennkonzept möglich. Es setzt jedoch voraus, daß den Probenlösungen ein durch NaBH_4 reduzierbares Element - beispielsweise Blei - als Hilfsmatrix zugesetzt wird, welches anstelle der Matrix die Kollektorfunktion übernimmt. Im Gegensatz zur partiellen Fällung der Matrix Blei in hoch-bleihaltigen Produkten wird hier der Hilfskollektor Blei zusammen mit den edleren Elementspuren vollständig ausgefällt; die unedleren Spuren und die Matrix Zink bleiben in Lösung. Nachteilig für

diese Verfahrensweise ist allerdings die mögliche Kontamination des Spurenkonzentrates durch Verunreinigungen der Hilfsmatrix.

An dotierten Lösungen von Zinknitrat - stellvertretend für Zink-Metall - wurde die Spurenanreicherung durch reduktive Fällung der zugesetzten Hilfsmatrix Blei bei ansteigenden NaBH_4 -Zusätzen überprüft.

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 45,5g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Zn}^{2+}$
Hilfsmatrix	: 200mg Pb^{2+} (als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: pH 1
NaBH_4 -Zusatz	: 100, 150, 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Anreicherung	: Arbeitsvorschrift (Kap.4.4.2.1)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Um eine Hydroxidbildung vor bzw. während der Fällung zu verhindern, wurden die Lösungen der Salzeinwaagen mit HNO_3 auf pH 1 angesäuert und anschließend mit 200mg Pb^{2+} aus einer Stammlösung versetzt. Die Elementspuren wurden wegen des zunächst unsicheren Anreicherungerfolges relativ hoch dotiert, um auch bei unvollständiger Anreicherung gut auswertbare Signale zu erhalten.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cu	Pd	Pt
Zusatz [μg]	100	100	300	200	100	800

Auswertung:

Die genannten Spuren werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kap.4.4.2.1) schon bei einem NaBH_4 -Zusatz von 100mg quantitativ ($R_s > 95\%$) angereichert.

4.5 Z I N N

NaBH_4 reduziert Sn^{4+} und Sn^{2+} über Zwischenstufen zum Metall bzw. zum flüchtigen Stannan SnH_4 . Reaktionsgeschwindigkeit und anteilmäßige Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sind dabei deutlich vom Fällungsmedium abhängig (66). So nimmt die Reduktion des Sn^{2+} zum Metall mit der Acidität ab; diese begünstigt aber gleichzeitig die (allerdings nur in saurer Lösung parallel ablaufende) Hydridbildung. Gegenläufig ist auch die Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Zinnsalz-Konzentration der Lösung: Die reduktive Metallabscheidung nimmt mit der Konzentration zu, die Stannanbildung nimmt dagegen ab. KRAMER (66) fällt beispielsweise bei Vorgabe von etwa 90mg Sn^{2+} in 0,6N HCl mit NaBH_4 -Überschuß 60-70% der Einwaage als Metall; ein Anteil von etwa 20% entweicht unter diesen Bedingungen als Stannan. Nach röntgenographischen Analysen (66) besteht der erhaltene Niederschlag ausschließlich aus metallischem Zinn. In alkalischer Lösung bei Raumtemperatur reagiert Sn^{4+} mit NaBH_4 nicht (66,89), Sn^{2+} dagegen wird langsam zum Metall reduziert, allerdings ohne gleichzeitige Hydridbildung. Erst nach Ansäuern der Probenlösung beginnt der beschriebene Reaktionsablauf.

Beim Anfällen von 10g Sn^{2+} in 0,1M HCl erhält man schon bei Zugabe weniger Tropfen Reagenzlösung zunächst einen auch von KRAMER (66) beobachteten gelben, sehr feinen Niederschlag, während sich gleichzeitig auf der Lösung nahe der Eintropfstelle metallisch glänzende Partikel abscheiden. Innerhalb etwa einer Minute nach der Reagenzzugabe ändert sich die Farbe des Niederschlages nach grau. Angaben zur Zusammensetzung des Zwischenproduktes sind bislang - auch anhand der Literatur - nicht möglich.

4.5.1 Optimierung der Arbeitsparameter

Unter Berücksichtigung der Hydrolyseempfindlichkeit des eingesetzten $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgten die Anreicherungsversuche aus Lösungen in 0,1M HCl. Aus neutral-wäßrigen Lösungen der einer Metalleinwaage von

10,0g Zinn entsprechenden Salzmenge scheidet sich unter Analysenbedingungen sofort ein feinverteilter weißer Niederschlag - vermutlich Sn(OH)Cl - ab.

Die Untersuchungen zeigten, daß auf NaBH_4 -Zusatz Niederschläge mit nur eingeschränkter Kollektorfunktion gebildet werden. Verantwortlich dafür ist vermutlich die erwähnte verzögerte Metallabscheidung neben der Bildung anderer Reaktionsprodukte. Das Filtrationsverhalten solcher Niederschläge mit geringer Partikelgröße ist äußerst schlecht. Schwierigkeiten, wie beispielsweise lange Filtrationszeiten, sind auch durch Zentrifugieren der Probenlösung nicht zu umgehen; der Zeitaufwand ist in beiden Fällen beträchtlich. Wegen dieser für die Matrix Zinn insgesamt ungünstigen Voraussetzungen wurde die Spurenanreicherung durch partielle reduktive Fällung nur in orientierenden Versuchen überprüft.

4.5.1.1 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 19,0g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Sn}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 0,1 M HCl
NaBH_4 -Zusatz	: 50-200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Sn-Bestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die Abhängigkeit der aus undotierten Lösungen gefällten Zinn-Menge vom NaBH_4 -Zusatz zeigt Abb. 19.

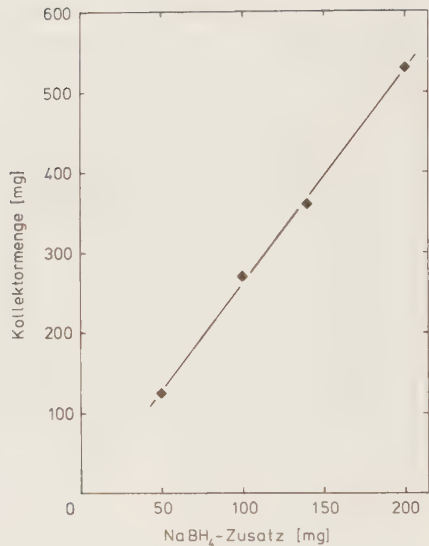


Abb. 19:
Abhängigkeit der ausgefällten
Zinn-Menge vom NaBH₄-Zusatz
(10g Sn²⁺, 200ml, 0,1M HCl)

Wie bei den Untersuchungen der vorangegangenen Matrix-Elemente beschrieben, folgt auch die abgeschiedene Zinn-Menge einem linearen Zusammenhang mit dem NaBH₄-Zusatz. Aus der Ausgleichsfunktion errechnet sich die vor der Metallabscheidung hydrolytisch zersetzte NaBH₄-Menge zu 2,1mg.

Zur Überprüfung des Anreicherungsverhaltens von Spuren Ag, Au, Bi, Cu, Pb, Pd und Pt wurden die SnCl₂-Lösungen wie folgt dotiert.

Spurenzusatz:

Element	Ag	Au	Bi	Cu	Pb	Pd	Pt
Zusatz [µg]	100	100	300	200	100	100	800

Nach Aussage der Analyse der Spurenkonzentrate werden bei NaBH₄-Zusätzen von ≥ 100 mg (entsprechend Kollektormengen von ≥ 270 mg Sn) lediglich Ag und Cu quantitativ angereichert ($R_s > 95\%$). Au, Bi, Pd und Pt werden im untersuchten Bereich - unabhängig vom Fällungsmit-

telzusatz - nur unvollständig wiedergefunden. So betragen die Anreicherungsausbeuten für Bi etwa 70%, für Au und Pt etwa 50% und für Pd etwa 40%. Die Wiederfindungsrate für das dem Zinn etwa potentialgleiche Blei steigt zwar mit dem NaBH_4 -Zusatz, jedoch nicht über 5% (s. auch Kap.3.2).

4.6 NICKEL

Die Bildung schwerlöslicher Boride in Form schwarzer voluminöser Niederschläge ist nach Literaturangaben (52) charakteristisch für das Reaktionsverhalten von Nickel-, Cobalt- und Eisensalzen gegenüber NaBH_4 in wäßriger Lösung. Die Fällungsprodukte unterscheiden sich nach Aussagen von SCHLESINGER et al. (52,69) und aufgrund der Ergebnisse von Untersuchungen an Nickelsalzlösungen durch PAUL et al. (90) in ihrer Zusammensetzung grundsätzlich von denen, die in den vorherigen Kapiteln dieser Arbeit beschrieben wurden. Änderungen der Fällungsbedingungen beeinflussen die Zusammensetzung offensichtlich ebensowenig wie die Reihenfolge der Reaktanden (90); außerdem ist sie, wie MAL'TSEVA et al. (91) bestätigen, von dem Verhältnis der Ausgangsstoffe $\text{NiCl}_2 : \text{NaBH}_4$ unabhängig: Die Niederschläge enthalten stets etwa 85-90% Ni und 6-10% B. Gegensätzliche Annahmen von MOCHALOV et al. (92) sind demnach nicht zutreffend: Die u.a. von pH-Wert und Fällungsprodukt katalysierte Hydrolyse des NaBH_4 beeinflusst die Zusammensetzung auch nach den Ergebnissen eigener Untersuchungen nicht wesentlich. Zum Beispiel enthalten die durch Anfällen der Matrix (Einwaage 10,0g Ni^{2+}) - also mit NaBH_4 -Unterschuß - erhaltenen, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschenen Niederschläge nach mehrstündigem Trocknen im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur, unabhängig vom Fällungs-pH-Wert, 3 bis 7% B und etwa 86% Ni. Bei der Borbestimmung mittels ICP-OES wurde der mögliche Verlust flüchtiger Borverbindungen dadurch kontrolliert, daß neben dem Lösen in verdünnter Salpetersäure ein anderer Teil des Probenmaterials durch Natriumperoxid aufgeschlossen wurde. Signifikante Abweichungen in den Gehalten wurden nicht festgestellt. Par-

alleluntersuchungen mit der Glimmlampe nach GRIMM erbrachten keine zufriedenstellende Ergebnisse: Der pyrophore Charakter des Probenmaterials führte zu einem ungleichmäßigen Abbau und verursachte schlecht reproduzierbare Resultate. In der oben angegebenen Größenordnung liegt auch der Borgehalt mit NaBH_4 -Überschuß gefällter, analog behandelte Niederschläge; er beträgt etwa 8% (91). Die aus Vernickelungsbädern bei etwa 90°C mit NaBH_4 abgeschiedenen Nickel-Bor-Schichten enthalten etwa 5% Bor (44). Aus allen Untersuchungen geht jedoch übereinstimmend hervor, daß die nach Analyse der Niederschläge erstellte Mengenbilanz an Ni und B stets Minderbefunde gegenüber der Einwaage aufweist. Die Verluste liegen bei etwa 8% (90) bzw. 4% (91), sie betragen nach 24stündigem Trocknen bei 100°C 11% (93). Die Mindergehalte werden in den jeweiligen Arbeiten auf die Adsorption von Wasser (93,94) bzw. Wasserstoff (95), den Einschluß von Natriumcarbonat (93) oder auf die partielle Oxidation des Fällungsproduktes (90,94) zurückgeführt.

Das von den oben zitierten Autoren (52,69,90) als Borid-Bildung interpretierte Reaktionsverhalten sowie die Annahme einer Stöchiometrie Ni_2B für den erhaltenen Niederschlag stützen sich lediglich auf das aus dem Nickel- und Borgehalt errechnete Molmassenverhältnis. Auch die Ergebnisse eigener Untersuchungen einschließlich denen neuerer Literaturangaben (95,96) liefern, weitgehend unabhängig von den Fällungsbedingungen, stets ein Ni/B-Verhältnis von 2 : 1. Eigene röntgenographische Phasenanalysen zur Klärung der Stöchiometrie hatten zunächst wenig Erfolg: Der bei Raumtemperatur entsprechend den obigen Angaben getrocknete Niederschlag erwies sich nach Aussage von Debye-Scherrer- und Guinier-Aufnahmen - bestätigt durch Literaturangaben (44,93,96) - als röntgenamorph. Ähnliche Ergebnisse sind übrigens auch für elektrolytisch abgeschiedenes Nickelmetall zu erwarten, dessen Atome nach Überwinden einer großen Reaktionsüberspannung zunächst eine metastabile Elektronenanordnung besitzen; sie erreichen erst in Folgereaktionen den für den Einbau in das Kristallgitter notwendigen stabilen Zustand (3). Die mit NaBH_4 gefällten Niederschläge gewinnen erst nach längerer thermischer Behandlung ($\geq 250^\circ\text{C}$) an der Luft bzw. unter Helium kristalline Strukturen, die aufgrund von Debye-Scherrer-Diagrammen (44,93) und anhand von

Literaturdaten als orthorhombisches Ni_3B mit etwas eingelagertem Ni-Metall identifiziert wurden (44). DTA-Diagramme (44) bestätigen die irreversible Umwandlung der Ni/B-Phase in Ni_3B bei der genannten Temperatur in stark exothermer Reaktion. Die dazu erforderliche Verringerung des Borgehaltes im Fällungsprodukt ist prinzipiell über die Umsetzung mit adsorbiertem Wasserstoff (47,95) zu Boran bzw. Diboran (47) möglich. Nach Aussagen von STERLYADKINA et al. (96) enthält der bei 400°C getrocknete Niederschlag neben Ni-Metall allerdings Ni_2B , wobei jedoch aufgrund der tabellierten kristallographischen Daten für Ni_2B und Ni_3B (96) eine eindeutige Zuordnung als fragwürdig erscheint.

Mit der Identifizierung von Boriden nach erfolgter Temperaturbehandlung des Niederschlages ist dennoch offensichtlich nicht das Primärprodukt der Fällung charakterisiert. Unterschiedlichste Ansätze haben bisher zu keiner eindeutigen Aussage hierüber geführt; dies gilt übrigens grundsätzlich für den gesamten, mehrstufigen Reaktionsablauf. Zu den in diesem Zusammenhang diskutierten Möglichkeiten gehört beispielsweise auch die separate elementare Abscheidung von Nickel und Bor (92,94). Nach Literaturangaben (97) erfolgt die übliche Darstellung von Boriden der angegebenen Stöchiometrie, ausgehend von den Elementen, meist unter wesentlich härteren Bedingungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, als bisher beschrieben wurde.

Die Bedeutung der Umsetzung von Nickelsalzen mit NaBH_4 resultiert allerdings nicht aus der Zusammensetzung bzw. Stöchiometrie ihres Fällungsproduktes, sondern vielmehr aus dessen hervorragender Eignung als wirkungsvoller Katalysator. Von besonderem Vorteil ist dabei seine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Vergiftung, die chemische Beständigkeit und die einfache Präparation (52) mit guter Reproduzierbarkeit (98). Diese Literaturangaben gelten aber stets für den frisch gefällten, mit Wasser, Ethanol und/oder Diethylether gewaschenen Niederschlag. Bemerkenswert erscheinen daher in diesem Zusammenhang einige Hinweise (47) auf die zufriedenstellende katalytische Aktivität auch bei Temperaturen, die oben für die Borid-Bildung angegeben wurden ($\geq 250^\circ\text{C}$). Aus der Literatur ist zwar eine Vielzahl von Anwendungen dieses Katalysators bekannt, ein spezifischer Einsatz erfordert aber jeweils ge-

sonderte Fällungsbedingungen, d.h. die Katalysatorwirkung ist, im Gegensatz zur Zusammensetzung des Niederschlages, grundsätzlich von der Art und Konditionierung des Reaktionsmediums (47,98) und auch vom eingesetzten Nickelsalz (90) abhängig. Geringfügige Änderungen der Fällungsbedingungen können offensichtlich gravierende Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, der katalytischen Aktivität und Selektivität zur Folge haben. Möglicherweise beruhen darauf auch die häufig in der Literatur vorhandenen scheinbar widersprüchlichen Aussagen bezüglich der Eigenschaften des Ni/B-Niederschlages. Für diese Arbeit von besonderem Interesse ist die Möglichkeit der Mitfällung unedler Elemente wie Co, Cr, Fe, Mn, Mo, V oder W (90). Die danach erhaltenen dotierten Niederschläge zeichnen sich grundsätzlich durch eine höhere katalytische Aktivität aus, die mit der Oberfläche des Niederschlages noch zunimmt; letztere wird dabei auf die Anwesenheit der Spuren (Fremdelemente) bei der Fällung zurückgeführt (98).

Wesentlich für die weiteren Untersuchungen dieses Kapitels ist - nach Zusammenfassung der Literaturangaben - die bisherige Beschränkung der Fällung auf Lösungen von Nickelacetat, -chlorid oder -sulfat; es fehlt allgemein der Hinweis auf die Eignung des Nitrats. Ursache dafür ist offensichtlich dessen Fällungsverhalten: Aufgrund der Standardpotentiale wird NO_3^- bevorzugt gegenüber Ni^{2+} reduziert, die Reduktion wird außerdem unter Bildung von NH_3 durch den ausfallenden Niederschlag katalysiert (47,94). BROWN (98) berichtet ferner über praktische Probleme bei dessen Abtrennung wegen der hier äußerst geringen Partikelgröße. Bezüglich eigener Untersuchungen zum Anioneneinfluß auf die Fällung wird auf die Kapitel 4.6.1.2 bzw. 4.6.1.3 verwiesen.

4.6.1 Optimierung der Arbeitsparameter

Die Bildung schwerlöslicher Ni/B-Verbindungen durch Umsetzung von NaBH_4 mit Nickelsalzen schafft für die Spurenanreicherung durch partielle reduktive Fällung neue Gesichtspunkte. Wurde bisher die nach

dieser Methode anzureichernde Spurenpalette vor allem durch das elektrochemische Potential der Matrix festgelegt, so ergibt sich nun aufgrund der "Borid"-Bildung der Matrix die Möglichkeit, zusätzlich auch gegenüber der Matrix unedlere Elementspuren reduktiv abzuscheiden und damit den Anwendungsbereich der Methode zu erweitern. Erforderlich sind allerdings geeignete Fällungsbedingungen, um das dazu notwendige hohe Reduktionsvermögen des NaBH_4 zu erzielen. Wirkungsvollste Maßnahme ist die Erhöhung des Fällungs-pH-Wertes, was, ungeachtet der Verbindungsbildung, auch die Abscheidung des relativ unedlen Nickels in metallischer Form begünstigt. Wegen des zu erwartenden Anioneneinflusses auf die Fällung wird bei den nachfolgenden Untersuchungen zunächst nur Nickelchlorid eingesetzt.

4.6.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 40,5g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Ni}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 1,5-4,0
NaBH_4 -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Ni-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Der Nickelgehalt der aus salzsauren, undotierten Lösungen gefällten Niederschläge ist der Abb. 20 zu entnehmen.

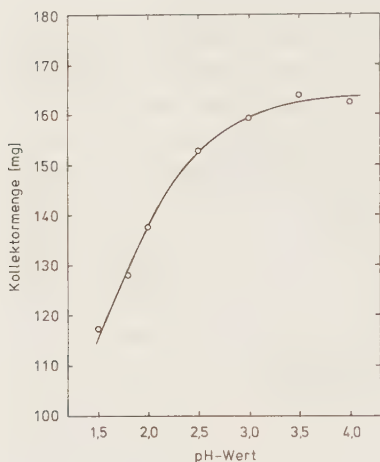


Abb. 20:

Abhängigkeit der gefällten Nickelmenge vom pH-Wert der Probenlösung (10g Ni^{2+} , 300ml, 200mg NaBH_4)

Im unteren pH-Bereich wirkt sich sowohl die durch den Niederschlag als auch die durch Säure katalysierte Hydrolyse des NaBH_4 auf die Verringerung der eingesetzten NaBH_4 -Menge aus. Wie der Anstieg der Kollektorfällung zeigt, wird letztere aber mit zunehmendem pH-Wert zurückgedrängt. Oberhalb von etwa pH 3 ist die Niederschlagsmenge schließlich vom pH-Wert unabhängig, was durch zusätzliche Überprüfung bei pH 6 bestätigt wurde. Wie aus mehrfacher Wiederholung dieser Meßreihe hervorgeht, beeinflussen offensichtlich schon geringfügige Abweichungen von der Arbeitsvorschrift deutlich die ausgefällten Nickelmengen: Die resultierenden Kurven sind trotz scheinbar übereinstimmender Bedingungen stets merklich gegeneinander verschoben.

Bei der nachfolgenden Dotierung zur Kontrolle des Anreicherungsverhaltens von Spuren wurden nicht nur die "Borid"-bildenden Elemente Co und Fe eingesetzt, sondern es wurde auch Mn - stellvertretend für die nach Literaturangaben (90) ebenfalls mitfällbaren unedleren Elemente - berücksichtigt.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	Fe
Zusatz [μg]	50	50	100	50	200	100	100

Element	In	Mn	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	200	100	50	50	150	400	100

Die abgeschiedenen Kollektormengen sind etwa denen der Abb. 20 vergleichbar, d.h. ein meßbarer Spureneinfluß auf die Kollektorfällung besteht nicht. Die bei den jeweiligen pH-Werten erzielten Anreicherungsausbeuten sind in Abb. 21 dargestellt.

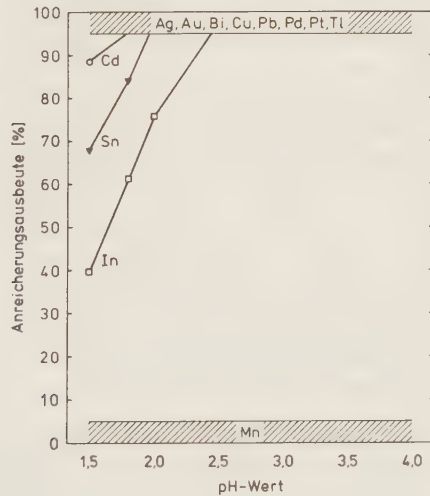


Abb. 21:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom pH-Wert
(10g Ni^{2+} , 300ml, 200mg NaBH_4)

Bei pH-Werten $\geq 2,5$, entsprechend einer Kollektormenge von $\geq 150\text{mgNi}$, werden bis auf Co, Fe und Mn alle dotierten Spuren quantitativ angereichert ($R_s > 95\%$). Die in ihrem Reaktionsverhalten der Matrix vergleichbaren Elemente Co und Fe gelangen zwar teilweise mit in das Spurenkonzentrat, quantitative Angaben sind aber wegen der stark streuenden Eigengehalte des verfügbaren NiCl_2 , die zudem sinnvolle Dotierungen um ein Mehrfaches übersteigen, nicht möglich. Allerdings ist eine quantitative Anreicherung dieser Elemente wegen des großen Konzentrationsunterschiedes zwischen Matrix und Spuren auch nicht zu erwarten. Untersuchungen zur Kinetik der "Borid"-Bildung von Eisen, Cobalt und Nickel werden im Anhang dieser Arbeit (Kap.7.4) beschrieben.

Die nach Literaturangaben (90) bei NaBH_4 -Überschuß mögliche Mitfällung von Mangan gelingt durch Anfällen der Matrix nach den Ergebnissen dieser Untersuchung nicht ($R_s \leq 5\%$). Der Unterschied in den Fällungsbedingungen verringert vermutlich auch den ebenfalls beschriebenen Anreicherungs-erfolg (90) für Eisen und Cobalt. Erwartungsmäßig wird Zinn entsprechend der mit ansteigendem pH-Wert gegenüber der Stannanbildung zunehmenden Metallabscheidung (Kap.4.5) angereichert.

Bemerkenswert in dieser Untersuchungsreihe ist die Anreicherung von Spuren Cd, In und Tl, deren Standardpotentiale bereits negativer sind als das der Matrix, und deren Realpotentiale sogar zusätzlich gegenüber dem des Nickels durch den großen Konzentrationsunterschied zwischen Spuren und Matrix weiter zu negativeren Werten hin verschoben sein müssen. Mehrere in der Wirkung sich addierende Effekte wie die Wasserstoff-Überspannung und die diskutierte "Borid"-Bildung sowie vermutlich auch eine gewisse Metall-Überspannung bei der Nickelabscheidung (3) ermöglichen hier aber offensichtlich - entgegen einfachen elektrochemischen Berechnungen - die Ausdehnung des Wirkungsbereiches von NaBH_4 auf die Anreicherung auch solcher Spuren, die gegenüber der Matrix unedler sind. Wahrscheinlich wird die Kollektorfällung bzw. Anreicherung von Spuren in Lösungen mit Nickel als Matrix bei entsprechend hoher Metall-Überspannung erst durch die "Borid"-Bildung möglich.

4.6.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 40,5g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Ni}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 1,5
NaBH_4 -Zusatz	: 50-400mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Ni-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Analog zu den Ergebnissen vergleichbarer Untersuchungen stehen auch die aus salzsauren undotierten Lösungen gefällten Nickelmengen in einem linearen Zusammenhang ($r = 0,9998$) mit dem NaBH_4 -Zusatz (Abb. 22).

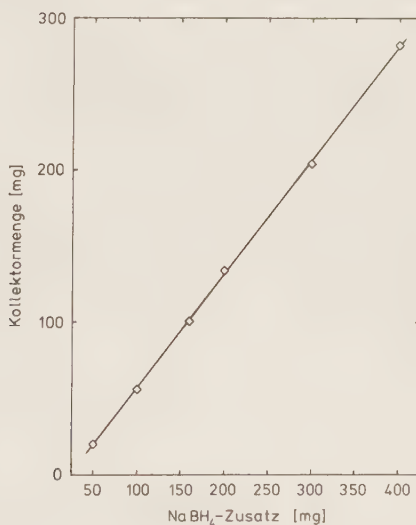


Abb. 22:

Abhängigkeit der ausgefällten Nickelmenge vom NaBH_4 -Zusatz (10g Ni^{2+} , 300ml, pH 1,5)

Offensichtlich besitzt die nach Literaturangaben durch den Niederschlag wirkungsvoll katalysierte Hydrolyse des NaBH_4 keinen Einfluß auf den Fällungsverlauf. Wie der Abszissenabschnitt der Ausgleichsgeraden zeigt, werden vor Beginn der Niederschlagsbildung 23,7mg NaBH_4 hydrolytisch zersetzt. Diese Angaben gelten auch für Fällungen aus dotierten Lösungen, d.h. die Unterschiede in den jeweils ausgefällten Kollektormengen sind nicht signifikant.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	Fe
Zusatz [μg]	50	50	50	50	500	100	100

Element	In	Mn	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	200	100	50	50	150	400	100

Das Anreicherungsverhalten der Spuren bei steigenden NaBH_4 -Zusätzen ist in Abb. 23 dargestellt.

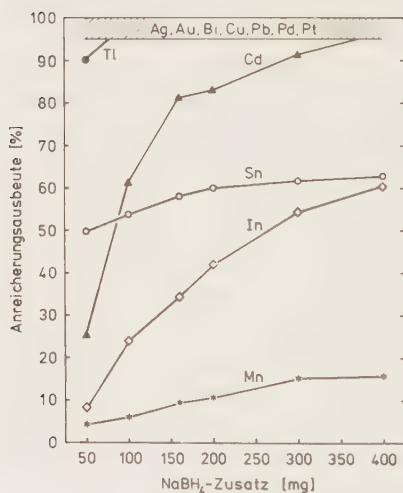


Abb. 23:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom NaBH_4 -Zusatz
(10g Ni^{2+} , 300ml, pH 1,5)

Mit Ausnahme von Sn werden die nach ihrem Standardpotential gegenüber der Matrix edleren Spuren praktisch unabhängig vom NaBH_4 -Zusatz quantitativ angereichert ($R_s > 95\%$). Dagegen bestätigt sich beim Sn erneut der Einfluß der Acidität auf die Metallabscheidung (Kap.4.5), die aufgrund gleichzeitig entstehenden Stannans unvollständig ist. Ansteigende NaBH_4 -Zusätze sowie der gleichzeitige hydrolyse-

bedingte pH-Anstieg sind für die Anreicherung des Zinns zwar von geringer Bedeutung, die Ausbeuten der unedlen Elemente Cd, In, Mn und Tl nehmen dagegen unter diesen Bedingungen stetig zu.

In Übereinstimmung mit Abb. 21 (Kap.4.6.1.1) ist die Zunahme des Reduktionsvermögens von NaBH_4 aufgrund des hydrolysebedingten pH-Anstiegs vermutlich wirkungsvoller für eine Spurenanreicherung als die Erhöhung der Kollektormenge durch weiteren NaBH_4 -Zusatz. Dies zeigt ein Vergleich der in beiden Versuchsreihen gefällten Kollektormengen (Abb. 20 u. 22) mit den jeweils erzielten Anreicherungsausbeuten (Abb. 21 u. 23). Eine Beurteilung des Anreicherungsverhaltens der in Abb. 23 nicht aufgeführten Elemente Co und Fe ist wegen der hohen Eigengehalte des verfügbaren NiCl_2 nicht möglich.

Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, daß nicht allein das Potential der Matrix Nickel für die Anreicherung der Spuren verantwortlich sein kann. Die Mitfällung einiger unedler Elemente deutet vielmehr darauf hin, daß hier ein zusätzlicher Mechanismus wirksam ist. Eine Bestätigung der in Kap.4.6 diskutierten Nickelboridbildung kann daraus jedoch nicht abgeleitet werden.

Zusätzliche Untersuchungen an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen mit NaBH_4 -Zusätzen zwischen 200 und 400mg ergaben ebenfalls eine quantitative Anreicherung der edleren Spuren ($R_s \geq 95\%$); im Gegensatz zu den aus NiCl_2 -Lösungen gefällten Niederschlägen ist das Fällungsprodukt hier jedoch sehr fein und daher schlecht filtrierbar.

4.6.1.3 Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	40,5g NiCl_2	• 6H ₂ O bzw.
		44,8g NiSO_4	• 6H ₂ O bzw.
		49,5g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	• 6H ₂ O $\hat{=}$ 10,0g Ni^{2+}

Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 50-400ml
Acidität	: 0,013 N Säure bzw. pH 1,5
NaBH ₄ -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Ni-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die am undotierten System NiCl₂/HCl gefundene überraschend geringe Abhängigkeit der Kollektorfällung gegenüber Änderungen des Fällungsvolumens (Abb. 24) bot die Voraussetzung, entsprechende Untersuchungen auch mit anderen Anionen durchzuführen.

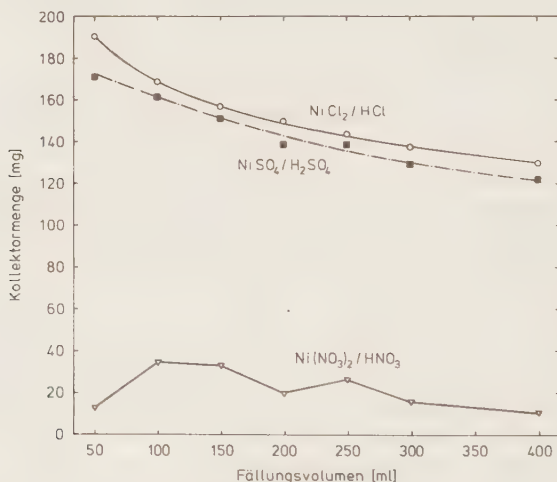


Abb. 24: Abhängigkeit der ausgefällten Nickelmenge vom Fällungsvolumen
(10g Ni²⁺, 200mg NaBH₄, 0,013 N Säure)

Danach beeinflusst die Größe des Fällungsvolumens auch die aus sulfathaltigen undotierten Lösungen gefällten Nickelmengen nur geringfügig; der erhaltene Kurvenverlauf ist nur wenig verschieden von dem der Fällungen aus chloridhaltigen Lösungen. In beiden Reaktionssystemen ist die geringfügige Abnahme der Kollektormenge vermutlich auf den mit dem Fällungsvolumen geringer werdenden hydrolysebedingten pH-Anstieg zurückzuführen (Abb. 20, Kap.4.6.1.1); unwesentlich ist wohl die gleichzeitige Verringerung der Salzkonzentration und der katalytische Einfluß des Fällungsproduktes. Anders dagegen ist das Fällungs-

verhalten von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Die Auswirkungen der in Konkurrenz zur Umsetzung von NaBH_4 mit Ni^{2+} ablaufenden bevorzugten Reduktion des Nitrats zu NH_3 (47), die zusätzlich noch durch geringe Mengen ausgefällten "Nickelborids" katalysiert wird (94), sind hier deutlich erkennbar: Auffallend sind vor allem die erhebliche Verringerung der jetzt in Form eines sehr feinen Niederschlages ausfallenden Kollektormenge, die unter weitaus heftigerer Gasentwicklung ablaufende Fällungsreaktion und die wesentlich schlechtere Präzision der Matrixfällung, die, wie entsprechende Versuche zeigten, offensichtlich auch stark von der Zutropfgeschwindigkeit der Reagenzlösung abhängt. Die in Abb. 24 dargestellten Ergebnisse der Fällungen aus nitrathaltigen undotierten Lösungen sind Mittelwerte nach mehrfacher Wiederholung der gesamten Meßreihe. Demnach wird hier der Reaktionsablauf überwiegend von der Reduktion des Anions bestimmt; die Fällung der Matrix ist von untergeordneter Bedeutung und durch die Arbeitsparameter kaum zu beeinflussen. Wegen der zahlreichen Schwierigkeiten, die in nitrathaltigen Lösungen auftreten können, scheidet eine Spurenanreicherung aus Nickel nach Lösen des Probenmaterials in Salpetersäure für die Analyse technischer Produkte aus. Allenfalls anwendbar ist die reduktive Matrixfällung für solche nickelhaltigen Materialien, die in HCl löslich sind bzw. nach Abrauchen salpetersaurer Lösungen mit H_2SO_4 . Für diesen ersteren Fall wurde das Anreicherungsverhalten von Elementspuren an dotierten NiCl_2 -Lösungen (pH 1,5) entsprechend den angegebenen Arbeitsparametern überprüft. Bei den relativ hohen Dotierungen von Co, Cu und Fe wurden die hohen Eigengehalte des verfügbaren NiCl_2 berücksichtigt.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	Fe
Zusatz [μg]	50	50	100	50	500	100	100

Element	In	Mn	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	200	100	50	50	100	400	100

Die angegebenen Spurenzusätze beeinflussen die Kollektorfällung nicht, d.h. die jeweils abgeschiedenen Nickelmengen folgen annähernd auch hier dem in Abb. 24 dargestellten Kurvenverlauf. Die nach Variation des Fällungsvolumens erzielten Anreicherungsausbeuten zeigt Abb. 25.

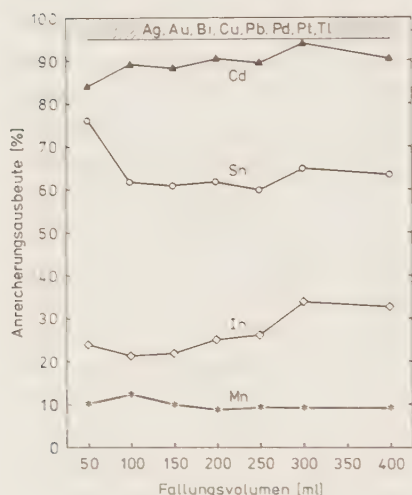


Abb. 25:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom Fällungsvolumen
(10g Ni^{2+} , 200mg NaBH_4 , pH 1,5)

Nach Aussage der Abb. 25 beeinflusst die mit einer Volumenzunahme verbundene Verringerung der Kollektormenge (Abb. 24) das Anreicherungsverhalten der Spuren nicht. Die Anreicherung der edleren Elemente, einschließlich des Thalliums, ist quantitativ ($R_s > 95\%$). Für Cd, In, Mn und Sn werden über den gesamten Volumenbereich etwa gleichbleibend diejenigen Anreicherungsausbeuten erzielt, die bereits früher bei einem entsprechenden pH-Wert gefunden wurden (Abb. 21 u. 23). Der abweichende hohe Anfangswert für die Mitfällung von Zinn beruht vermutlich auf dem bei geringem Volumen hydrolysebedingten höheren pH-Wert (Kap.4.5).

Wie schon in den vorangegangenen Untersuchungen sind für die mit hohen Eigengehalten vorhandenen Elemente Co und Fe keine quantitativen Angaben zum Anreicherungsverhalten möglich; die Auswertung der Fe-Bestimmung wird zusätzlich durch den merklichen Fe-Blindwert des bei der Probenvorbereitung verwendeten Brom-Bromwasserstoff-

säure-Gemisches beeinträchtigt. Nach Abschätzung der Blindwerte des NiCl_2 werden jedoch Co-Gehalte bis zu etwa $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und Fe-Gehalte bis zu etwa $15\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mit hohen Ausbeuten angereichert.

4.6.1.4 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale

Die Ergebnisse aus Kap.4.6.1.1 machen eine exakte instrumentelle Einstellung des Fällungs-pH-Wertes notwendig. Größere Streuungen der ausgefällten Kollektormengen und eine entsprechend unreproduzierbare Beeinflussung der Spurensignale sind demnach nicht zu erwarten. Andererseits kann man aber nicht davon ausgehen, daß gleichbleibende Matrixgehalte im Spurenkonzentrat - unabhängig von der Konzentration der vorhandenen Spuren - die Signale jeweils im gleichen Ausmaß verfälschen. Zur Überprüfung wurde die Abhängigkeit der Spurensignale entsprechend dem Eichumfang bei einem Matrixgehalt von $15\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ und bei der unter Analysenbedingungen gefällten Kollektormenge von 150mg Ni überprüft. Die Probenvorbereitung entsprach nach Vorgabe von Spuren- und Matrixaliquoten aus Stammlösungen der Arbeitsvorschrift (Kap.4.6.2.1), angefangen mit dem "Lösen des Kollektors". In gleicher Weise wurden auch die zur Bestimmung des Matrixeinflusses erforderlichen matrixfreien Spurenvergleichslösungen behandelt.

Untersuchter Spurenbereich:

Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
Ag	0,1 - 10,0	Pb	0,1 - 15,0
Au	0,3 - 20,0	Pd	0,3 - 20,0
Bi	0,5 - 40,0	Pt	3,0 - 200,0
Cd	0,1 - 20,0	Sn	4,0 - 400,0
Cu	0,2 - 20,0	Tl	0,5 - 50,0
In	1,0 - 80,0		

Bezogen auf die Meßergebnisse matrixfreier Spurenvergleichslösungen unterliegt die Bestimmung von Ag, Cu und Pd in matrixhaltigen Spurenkonzentraten im gesamten Untersuchungsbereich einer nahezu konstanten Signaldepression von 10-15%; sie beträgt bei der Tl-Bestimmung 15-20%. Ursache für die Abnahme der Signalthöhen matrixhaltiger Lösungen ist hier vermutlich eine Verringerung der Aerosolausbeuten aufgrund der Viskositätsunterschiede von Matrix- und Spurenvergleichslösungen bzw. die Einbettung der Elementspuren im Fremdsalze, die in der Flamme nur unvollständig dissoziiert werden.

Dieser Matrixeinfluß ist für die AAS-Bestimmung von Bi, In und Pb allerdings nur von untergeordneter Bedeutung. Auffällig bei den Signalverläufen dieser Elemente ist die sprunghafte Zunahme der relativen Signalthöhen im unteren Konzentrationsbereich der ansteigenden Spurengehalte auf eine dann jeweils konstant bleibende Signaldepression (Abb. 26).

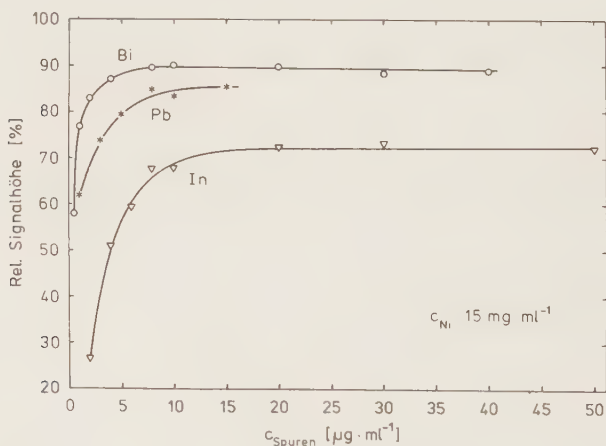


Abb. 26: Abhängigkeit der relativen Signalthöhen variierter Spurengehalte von Bismut, Blei und Indium bei konstantem Matrixgehalt der Probenlösung

Zusätzlich wirken sich Matrixstörungen bei der Bestimmung von Bi- und In-Gehalten nahe der Nachweisgrenze aus: Als Folge der matrixbedingten Abnahme der Signalthöhen erhält man "negative" Signale, die

eine korrekte Bestimmung der Konzentration verhindern. So ist unter den obengenannten Bedingungen beispielsweise die In-Bestimmung erst für Gehalte $> 2\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ möglich.

Die Ursache für solche Störungen, die neben den bisher genannten Elementen in gewissem Umfang auch Au, Cd und Sn betreffen, ließ sich nicht eindeutig ermitteln. Vermutlich beruht sie auf der Überkompensation eines unspezifischen strukturierten Untergrundes von Molekülbanden. Detaillierte Literaturangaben über die Mißweisung der Meßergebnisse bei AAS-Bestimmungen bei strukturiertem Untergrund sind den Arbeiten von MASSMANN (99) sowie von HÖHN und JACK-WERTH (100) zu entnehmen. Hinweise für die Richtigkeit der obigen Annahme geben die bei verschiedenen Temperaturen (Ofen, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme) aufgenommenen Absorptionsspektren undotierter NiCl_2 -Lösungen (101). Infolge der geringen spektralen Auflösung ist eine eindeutige Aussage jedoch nicht möglich.

Eine vollständige Eliminierung dieser systematische Fehler verursachenden Matrixstörung gelingt zwar nicht, die Wiederholung einzelner Meßreihen zeigte jedoch, daß die Größe dieses Fehlers durch geeignete Wahl der Arbeitsparameter (Ansaugrate des Zerstäubers, Zusammensetzung der Flamme, Beobachtungshöhe in der Flamme) in gewissem Umfang zu beeinflussen ist. Der resultierende Signalverlauf bleibt zwar dem der Abb. 26 ähnlich, der Anstieg ist jedoch geringer. Gleichzeitig nimmt die Signaldepression ab. Sie erreicht einen konstanten Wert von etwa 15% bei Sn-Gehalten $> 20\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ sowie von etwa 10% bei Cd-Gehalten $> 1\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ und beträgt bei der Au-Bestimmung innerhalb des angegebenen Konzentrationsbereiches maximal 10%. Die Wahl anderer Analysenlinien zur Umgehung der beschriebenen Matrixstörung scheidet wegen deren zu geringer Empfindlichkeit aus.

Stöchiometrische Matrix/Platin-Wechselwirkungen sind in den Ergebnissen dieser Untersuchung nicht erkennbar. Bei der AAS-Bestimmung geringer Pt-Gehalte mit Hilfe der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme sind jedoch erhöhte Streuungen gegenüber den entsprechenden Signalen der Spurenvergleichslösungen vorhanden. Bei Verwenden der heißeren $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme wird ein der Abb. 26 ähnlicher Kurvenverlauf erhalten; bei Pt-Gehalten von $> 100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ beträgt die Signaldepression konstant

etwa 20%. Spezielle Untersuchungen zum Problem der Matrix/Platin-Wechselwirkungen sind im Anhang dieser Arbeit (Kap.7.1) zusammengefaßt.

Der matrixbedingte Empfindlichkeitsverlust, jeweils bestimmt aus dem Verhältnis der Steigungen der Regressionsgeraden für matrixfreie und matrixhaltige Spurenkonzentrate abgestufter Spurengehalte, liegt bei der Spurenbestimmung mittels Flammen-AAS für die dotierten Elemente im Bereich von 10-15%; eine Ausnahme macht das Indium mit etwa 18%.

Zur Überprüfung des Einflusses ansteigender Matrixgehalte auf die Signale gleichbleibender Spurenkonzentrationen wurden die Proben, einschließlich einer matrixfreien Spurenvergleichslösung, nach Vorgabe der Spuren- und Matrixaliquote entsprechend der Arbeitsvorschrift (Kap.4.6.2.1), angefangen mit dem "Lösen des Kollektors", behandelt.

Spurengehalte:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Cu	In
c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	20,0

Element	Mn	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	10,0	5,0	5,0	15,0	40,0	10,0

Die Untersuchungen ergaben, daß die relativen Signalhöhen der Spuren bei steigender Matrixkonzentration zwischen 2 und $30\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Ni^{2+} (entsprechend Kollektormengen von 20 bis 300mg Ni) langsam abnehmen. Dieser für "physikalische Störungen" charakteristische Signalverlauf wird vermutlich auch hier durch den Anstieg der Viskosität der Probenlösung sowie durch eine Abnahme der Aerosolausbeute bedingt. Die Signaldepression beträgt bei den unter Analysenbedingungen gefällten Kollektormengen von 150mg Ni ($\hat{=}$ $15\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Ni^{2+}) jeweils maximal etwa 15%. Dies gilt, im Gegensatz zur Aussage der Abb. 26, auch für die In-Bestimmung. Mit weiter ansteigender Matrixkonzentra-

tion auf $30\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Ni^{2+} steigt die Depression auf maximal 25%, bezogen auf ungestörte Signale.

Obwohl eine Matrixstörung durch Nickel bei der Pt-Bestimmung nur vereinzelt beobachtet wurde, ergab eine Wiederholung der obigen Meßreihe bei Variation des Nickelgehaltes der Lösungen bis zu $100\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ und erhöhtem Pt-Zusatz von $100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ die in Abb. 27 dargestellte Abhängigkeit (siehe dazu auch Kap.7.1 im Anhang dieser Arbeit). Das Ausmaß der Signaldepression hängt dabei weitgehend von der Geräteoptimierung, insbesondere von der Flammenzusammensetzung, ab.

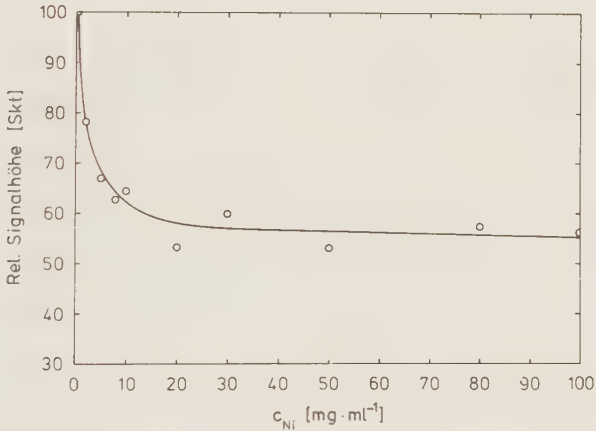


Abb. 27: Abhängigkeit des Pt-Signals vom Nickelgehalt der Probenlösung

4.6.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl aus Nickel-Metall

Durch die Bildung schwerlöslicher Ni/B-Verbindungen ("Boride") werden, weitgehend vom Potential der Matrix unabhängig, zusätzlich auch Cd, In und Tl, die unedler sind als Nickel, quantitativ angereichert.

Voraussetzung zur Mitfällung dieser Elemente ist allerdings ein entsprechend hohes Reduktionsvermögen des NaBH_4 , das aufgrund seiner pH-Abhängigkeit (Kap.3.1, Gleichung 1) durch Einstellen des FällungspH-Wertes auf Werte ≥ 3 erreicht wird. Die Eignung des Verfahrens wurde an handelsüblichem gepulvertem Nickel-Metall überprüft. Bei Anwendung des Verfahrens auf andere nickelhaltige Matrices muß der Löseprozeß des Probenmaterials unter Berücksichtigung der durch Nitrat gestörten Kollektorfällung gegebenenfalls modifiziert werden.

4.6.2.1 Arbeitsvorschrift

10,0g gepulvertes Nickel-Metall werden in einem 400ml-Becherglas in 55ml 25%iger Salzsäure unter leichtem Erwärmen gelöst (s. Anmerkung 1). Nach Beendigung des Löseprozesses wird die überschüssige Säure so weit abgeraucht, bis ein fester, trockener Kristallrückstand verbleibt, der nach dem Erkalten in 300ml Wasser gelöst wird (s. Anmerkung 2). Die Lösung wird bei Raumtemperatur durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bzw. von festem pulverisiertem Natriumhydrogencarbonat auf pH 3,0 (Glaselektrode) eingestellt (s. Anmerkung 3). Danach werden der Probenlösung unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s 10,0ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) zugesetzt. Der ausfallende Niederschlag wird unter Verwenden einer zerlegbaren Hahn'schen Nutsche aus Glas sofort über ein Cellulosenitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit je 10-15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5,0ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap. 7.5.7) gegeben. Unter leichtem Erwärmen lösen sich Filter und Niederschlag auf. Zum Verdampfen des überschüssigen Broms wird diese Lösung eingengt und zwar nur solange, wie erkennbar Bromdämpfe entweichen (s. Anmerkung 4). Das erkaltete Spurenkonzentrat wird in einen 10ml-Meßkolben überführt. Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgespült und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit

20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS (C_2H_2 /Luft- bzw. C_2H_2/N_2O -Flamme) bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwenden von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert. Die weitere Probenbehandlung entspricht der Vorschrift.

Anmerkungen:

1. Beim Lösen von Nickel-Metall in Salzsäure entfallen die Schwierigkeiten bei der Kollektorfällung wie sie bei nitrathaltigen Lösungen entstehen; diese Probenvorbereitung erfordert außerdem einen nur geringen Zeitaufwand.
2. Siehe auch Anmerkung Kap.4.2.2.1.
3. Natriumhydroxidlösung ist zur pH-Einstellung wegen der Bildung von $Ni(OH)_2$, das unter den eingestellten Bedingungen nur schlecht wieder in Lösung geht, ungeeignet.
4. Bei übermäßigem Einengen der Probenlösung scheidet sich ein schwarzer, nicht identifizierter Rückstand ab. Bei solchen Proben wurden Minderbefunde für Gold und Thallium festgestellt. Die bei der Nachbehandlung des abgetrennten Rückstandes mit Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) erhaltene Lösung enthält merkliche Anteile dieser Elemente.

4.6.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens

Nachfolgend sind die statistischen Daten des Analysenverfahrens zusammengestellt. Als Probenmaterial wurde zunächst - unter Umgehen des Löseprozesses für Nickel-Metall - $NiCl_2$ eingesetzt. Die Ergebnisse der Untersuchungen beziehen sich jeweils auf ein Kollektiv von $N = 10$ Proben.

a) Präzision der KollektorfällungArbeitsparameter:

Einwaage	:	40,5g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Ni}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	300ml
Acidität	:	pH 3,0
NaBH_4 -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Ni-Bestimmung	:	Arbeitsvorschrift (108)

Im Verlauf der Fällung steigt der pH-Wert der Probenlösung auf etwa 3,5. Gemessen wurde jeweils im Filtrat nach Abtrennen des Kollektors.

Auswertung:

Kollektormenge	:	$\bar{x} = 143,1\text{mg Ni}$
Standardabweichung	:	$s = 3,8\text{mg}$
Rel. Standardabweichung	:	$s_r = 2,7\%$

Die mehrfache Wiederholung dieser Versuchsreihe ergab etwa übereinstimmende Werte für die relative Standardabweichung. Es wurden jedoch im Bereich von 130-150mg Ni differierende Mittelwerte für die Kollektormengen der einzelnen Meßreihen erhalten. Die Ergebnisse zusätzlich durchgeführter Fällungen aus dotierten Probenlösungen sind den obigen Angaben vergleichbar, d.h. eine merkliche katalytische Wirkung der anzureichernden Elementspuren auf die Kollektorfällung besteht nicht.

b) Präzision des Fällungs-pH-WertesArbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Ni-Metall
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.6.2.1)

Der Erfolg der Spurenanreicherung aus Nickel ist stark vom Fällungs-pH-Wert abhängig. Für die quantitative Anreicherung einer möglichst großen Anzahl von Elementspuren sind Werte von $\text{pH} \geq 3$ einzuhalten. Analog zu der bisherigen Arbeitsweise wurde auch hier derjenige Fällungs-pH-Wert überprüft, der sich allein durch Eindampfen der Probenlösung einstellt.

Auswertung:

pH-Wert der Probenlösung : $\bar{x} = \text{pH } 2,8$
 Rel. Standardabweichung : $s_r = 6,8\%$

Die erzielte Restacidität entspricht zwar annähernd dem erforderlichen Fällungs-pH-Wert, hinsichtlich der Präzision und des Zeitaufwandes ist eine instrumentelle pH-Einstellung entsprechend der Arbeitsvorschrift jedoch überlegen.

c) Präzision der AnreicherungsausbeutenArbeitsparameter:

Einwaage	:	40,5g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Ni}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	300 ml
Acidität	:	pH 3,0
NaBH_4 -Zusatz	:	200 mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Es wurde die Präzision für die Anreicherung konstanter sowie innerhalb des Eichumfangs ansteigender Spurenzusätze überprüft. Die nachfolgenden Aufstellungen enthalten die jeweils erzielten Anreicherungsausbeuten und deren prozentuale relative Standardabweichung.

Auswertung (konstant dotierte Spurengehalte):

Element	Spuren- zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	5,0	> 95	1,0
Au	5,0	> 95	2,9
Bi	10,0	> 95	1,3
Cd	5,0	> 95	1,0
Cu	10,0	> 95	1,2
In	20,0	> 95	1,4
Mn	10,0	< 5	-
Pb	5,0	> 95	2,9
Pd	5,0	> 95	2,5
Pt	15,0	> 95	4,4
Sn	40,0	> 95	1,4
Tl	10,0	> 95	2,8

Die tabellierten Resultate bestätigen die Ergebnisse der vorangestellten Einzeluntersuchungen. Auch das eingangs diskutierte Fällungsverhalten der Matrix ("Borid"-Bildung) wird durch die quantitative Anreicherung der Elemente Cd, In und Tl gestützt. Einschließlich der Ergebnisse der Einzeluntersuchungen wird allerdings Mn mit dem niedrigsten Standardpotential aller dotierten Spuren, durch Anfällen der Matrix nur zu $\leq 15\%$ angereichert.

Die vergleichsweise erhöhte Standardabweichung für Pt ist weniger auf die Anreicherung selbst, als auf das starke Untergrundrauschen bei der AAS-Bestimmung zurückzuführen.

Aufgrund der relativ hohen Eigengehalte an Co und Fe in NiCl_2 war in den vorangegangenen Untersuchungen eine systematische Prüfung des Anreicherungsverhaltens dieser in ihrem Reaktionsverhalten der Matrix vergleichbaren Elemente nicht möglich. Analysen von cobaltärmerem NiCl_2 aus einer neuen Lieferung des Herstellers ergaben für Zusätze von $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Co^{2+} einen Mittelwert der Anreicherungsausbeute von 28%

($s_r = 6,2\%$). Der hohe Fe-Eigengehalt verhinderte allerdings auch hier eine genaue Ausbeutebestimmung.

Auswertung (ansteigend dotierte Spurengehalte):

Element	Eichumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	0,1 - 10,0	> 95	1,7
Au	0,3 - 20,0	> 95	3,6
Bi	0,5 - 40,0	> 95	2,9
Cd	0,1 - 20,0	> 95	2,8
Cu	0,2 - 20,0	> 95	3,3
In	1,0 - 80,0	> 95	3,4
Pb	0,1 - 15,0	> 95	2,9
Pd	0,3 - 20,0	> 95	2,5
Pt	3,0 - 200,0	> 95	4,7
Sn	4,0 - 400,0	> 95	3,5
Tl	0,5 - 50,0	> 95	2,4

Ursache für die vergleichsweise erhöhte relative Standardabweichung von Pt ist weniger die Anreicherung selbst als die bei Einzeluntersuchungen dieses Kapitels mehrfach beschriebene Streuung der Meßwerte matrixhaltiger Probenlösungen. Dies gilt sowohl für Wiederholungsmessungen an einer Probe als auch an Proben gleichen Pt-Gehaltes und zwar unabhängig vom Anreicherungsprozeß. Wie Messungen mit der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme zeigen, nehmen die Matrixstörungen und Meßwertstreuungen mit der Flammentemperatur erwartungsgemäß ab.

Die bei Anwendung des vollständigen Analysenverfahrens auf Nickelmetall erzielten Ergebnisse sind mit den für NiCl_2 tabellierten Werten vergleichbar, d.h. der Löseprozeß für das Metall beeinflusst das Anreicherungsverhalten und die Ausbeuten der Spuren nicht.

Auswertung (Ni-Metall, ansteigend dotierte Spurengehalte):

Element	Eichumfang [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	0,3 - 10,0	> 95	2,7
Au	0,6 - 10,0	> 95	3,2
Bi	1,0 - 10,0	> 95	1,4
Cd	0,5 - 10,0	> 95	2,3
Cu	0,6 - 10,0	> 95	3,5
In	2,0 - 10,0	> 95	3,7
Pb	0,5 - 10,0	> 95	3,8
Pd	0,6 - 10,0	> 95	3,5
Pt	9,0 - 50,0	> 95	4,4
Sn	4,0 - 100,0	> 95	3,7
Tl	0,5 - 10,0	> 95	2,9

d) Nachweisgrenzen (3s)

Unter Umgehen des Löseprozesses für Ni-Metall wurde zur Bestimmung der Nachweisgrenzen NiCl_2 eingesetzt, das jedoch in merklichen Anteilen Verunreinigungen an Bi, Cd, Cu und Pb enthielt. Daher wurden die Lösungen der Salzeinwagen (N = 25) zunächst nach dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Trennkonzzept unter den nachfolgend aufgeführten Arbeitsparametern aufgereinigt. Nach Abtrennen des Kollektors erhält man Lösungen von ausreichender Reinheit für die Herstellung der Blindproben (Arbeitsvorschrift Kap.4.6.2.1).

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 40,5g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Ni}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift Kap.4.6.2.1
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 3,0
NaBH_4 -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Ebenfalls ausgehend von NiCl_2 wurden vier Kalibrierlösungen zur Bestimmung der Nachweisgrenze $\underline{c}$ erstellt. Die Probenbehandlung entsprach der obigen Arbeitsweise, die Spurenzusätze wurden vor dem Auflösen des Kollektors dotiert.

Die Analysen der Blindproben liefern keine vom Rauschen des Bestimmungsverfahrens unterscheidbaren Signale, deshalb wurde der Meßwert an der Nachweisgrenze jeweils aus der Standardabweichung des Rauschens selbst bestimmt. Wegen der erwähnten Überkompensation des Untergrundes für die Signale von Bi und In wurde bei diesen Elementen auf die Ermittlung der Nachweisgrenze verzichtet.

Auswertung:

Element	Ag	Au	Cd	Cu	Pb
$\underline{c} [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]$	0,05	0,2	0,04	0,09	0,1

Element	Pd	Pt	Sn	Tl
$\underline{c} [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]$	0,2	1,3	1,3	0,2

4.6.2.3 Analyse technischer Produkte

Zur Erprobung des beschriebenen Verfahrens wurde Nickelpulver analysiert.

a) Nickel-Metall (Riedel-de Haën, Art.-Nr. 13631)

Referenzwerte für die in diesem Probenmaterial bestimmten Elementspuren waren nicht verfügbar.

Analysenergebnis:

Ag :	$\leq 0,1 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Au :	$\leq 0,4 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Cd :	$\leq 0,1 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Cu :	$0,75 \pm 0,06 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
Pb :	$0,19 \pm 0,04 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
Pd :	$\leq 0,4 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Pt :	$\leq 2,6 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Sn :	$\leq 2,6 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}
Tl :	$\leq 0,4 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	{*}

{*: Schätzwert der Garantiegrenze für Reinheit}

Eine Angabe der Gehalte an Bi und In ist wegen der Überkompensation des Untergrundes nicht möglich.

4.7 COBALT

Die elektrolytische Abscheidung von Cobalt gelingt aufgrund seines niedrigen Normalpotentials nur bei genügend hoher Wasserstoffüberspannung in dem für molare Konzentrationen an Co^{2+} optimalen pH-Bereich von 4,8 bis 6,3 (102). Dabei ist eine im Vergleich zu anderen Metallen außergewöhnlich große Metallüberspannung zu überwinden (3). Angebliche Ursache ist die Bildung von Metallatomen mit einer metastabilen Elektronenanordnung während der Entladung der hydratisierten Ionen. Erst in Folgereaktionen wird der stabile Zustand erreicht, in dem die Atome schließlich in das Kristallgitter eingebaut werden. Aufgrund der Metallüberspannung erfolgt bei Werten von $\text{pH} < 4,8$ die gleichzeitige Abscheidung von Metall und Wasserstoff (102), der sich in

dem Cobalt-Niederschlag lösen oder sogar in das Metallgitter eingebaut werden kann.

Die Metallabscheidung durch reduktive Fällung mit NaBH_4 nimmt - analog zum Nickel (Kap.4.6) - offensichtlich auch hier einen wesentlich anderen, unerwarteten Verlauf: Wie umfangreiche Literaturangaben übereinstimmend bestätigen, führt die Reaktion sowohl mit unter- wie überschüssig zugesetztem NaBH_4 nicht zum Metall; statt dessen entsteht in einer Folge komplexer Reaktionsschritte (47) ein schwerlösliches "Cobaltborid" in Form eines schwarzen, grobkörnigen, granulatartigen Niederschlages. Angaben über den Chemismus dieser Reaktionen haben überwiegend hypothetischen Charakter. Dessen ungeachtet könnte die "Borid"-Bildung zunächst grundsätzlich als eine Alternative zu der wegen hoher Metallüberspannung blockierten Metallabscheidung angesehen werden. Die Stöchiometrie dieser Verbindung ist bislang nicht zweifelsfrei bestimmt. Nach Angaben von SCHLESINGER et al. (52) enthält das unter sauerstofffreien Bedingungen mit NaBH_4 -Überschuß dargestellte Fällungsprodukt 88,6% Co und 8,2% B; das molare Cobalt/Bor-Verhältnis beträgt 2:1 und entspricht damit der Verbindung Co_2B . Mit Hinweis auf weitere Literaturangaben schließen die Autoren jedoch nicht aus (52), daß der Niederschlag als Mischung von metallischem Cobalt und dem Borid CoB in konstantem Verhältnis entsteht. Zu ähnlichen Überlegungen gelangen auch LEVY et al. (46). Die Analyse ihres nach Vorgabe von CoCl_2 -Überschuß unter Luftzutritt präparierten und getrockneten Niederschlages führt zwar auch auf ein Cobalt/Bor-Verhältnis von 2:1, die Summe der jeweils bestimmten Teilmengen ist jedoch wesentlich geringer als die Gesamteinwaage. Aufgrund der auch von SCHLESINGER et al. (52) beschriebenen pyrophoren Eigenschaften des Fällungsproduktes nehmen die Autoren (46) an, daß der Niederschlag zunächst aus einer Mischung von CoB und Co besteht, der metallische Anteil jedoch schon im Anschluß an die Fällung in wäßriger Suspension, spätestens aber beim Trocknen an der Luft, zu CoO_2 oxidiert. Diese Sauerstoffaufnahme entspricht der bei den Versuchen von LEVY et al. (46) bestimmten Mengendifferenz. SCHLESINGER et al. (52) interpretieren die Ergebnisse von Oxidationsversuchen allerdings als Umwandlung von Co_2B in CoO und CoB . MAYBURY et al. (95) untersuchten die Reduktion von Cobalthalogeniden in Ethanol unter N_2 -Schutzgasatmosphäre mit dreifachem NaBH_4 -

Überschuß. Das Cobalt/Bor-Verhältnis des analysierten Niederschlages betrug zwar ebenfalls 2:1, doch offensichtlich ist das Reaktionsprodukt hier nicht allein ein Cobalt/Bor-System, da bei Temperaturen zwischen 100 und 800°C deutliche Mengen an Wasserstoff freigesetzt werden. Demzufolge weisen die Autoren (95) - nach entsprechender Mengenbilanz - dem Fällungsprodukt die Zusammensetzung $(\text{Co}_2\text{B})_5 \cdot \text{H}_3$ zu.

Nach umfangreichen eigenen Untersuchungen enthalten die durch Anfällen von 10g Co^{2+} in 300ml wäßriger Lösung mit 200mg NaBH_4 unter N_2 -Schutzgasatmosphäre ausfallenden Niederschläge nach dem Waschen mit Wasser, Methanol und Diethylether sowie nach Trocknen im Vakuum etwa 85% Co und etwa 8% B. Die Ergebnisse sind bei Fällungen aus neutraler oder aus saurer Lösung (pH 2) ähnlich. Eine mögliche Bildung und der Verlust flüchtiger Borverbindungen während der Probenvorbereitung zur Borbestimmung wurden dadurch kontrolliert, daß neben dem Lösen in verdünnter Salpetersäure ein anderer Teil dieses Probenmaterials durch Natriumperoxid aufgeschlossen wurde. Die Ergebnisse der spektrochemischen Borbestimmung (ICP-OES) wiesen jedoch keinen signifikanten Unterschied auf. Zur weiteren Kontrolle wurde der Borgehalt des Fällungsproduktes emissionsspektroskopisch nach Anregung in der Glimm-Entladungslampe nach GRIMM bestimmt. Mit etwa 8,5% B ist der ermittelte Gehalt zwar den Ergebnissen der Paralleluntersuchungen vergleichbar, als problematisch erwies sich jedoch der pyrophore Charakter der Substanz, der einen gleichmäßigen Abbau des Probenmaterials während der Anregung und damit die Präzision des Bestimmungsverfahrens beeinträchtigt. Aus den Ergebnissen aller durchgeführten Analysen ist die Angabe einer Stöchiometrie Co_2B zwar möglich, es bleibt jedoch in allen Fällen eine Differenz von etwa 10% zur Einwaage. Ursache hierfür ist vermutlich die Alterung der Niederschläge unter Sauerstoffaufnahme, die, wie beobachtet, schon innerhalb weniger Stunden nach dem Trocknen des Fällungsproduktes einsetzt. Wie erwähnt, weisen auch die anfangs zitierten Arbeiten (46,52) einschließlich ihrer Untersuchungsergebnisse bereits auf ein solches Reaktionsverhalten hin. Aus der Literatur ist außerdem keine Untersuchung bekannt, in der die Bildung von Co_2B als Primärprodukt - etwa durch getrennte Bestimmung der Anteile von metallischem Cobalt und von CoB - aufgeklärt bzw. bestätigt worden ist. Auch eigene

Röntgenstruktur-Untersuchungen an den unter Analysenbedingungen gefällten Kollektorniederschlägen blieben ohne Erfolg, da das Probenmaterial nach Aussage von Guinier- und Debye-Scherrer-Aufnahmen röntgenamorph ist. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von STERLYADKINA et al. (96) an einem aus wäßriger CoCl_2 -Lösung mit NaBH_4 -Überschuß gefällten Reaktionsprodukt: Nach Angabe dieser Autoren erweist sich das mit Alkohol und Ether getrocknete Fällungsprodukt bei Raumtemperatur als röntgenamorph. Erst nach stufenweisem Erhitzen unter Argon bis auf 400°C wurde schließlich die Verbindung Co_2B röntgenographisch nachgewiesen. Die Amorphie des Niederschlages ist ein Hinweis auf eine hohe Dispersion und erklärt das pyrophore Verhalten wie auch die sonstige hohe chemische Aktivität des Stoffes. Die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche beträgt nach Literaturdaten $5,3\text{--}57,8\text{m}^2/\text{g}$ (47). Publiizierte Angaben über die Stoffeigenschaften variieren stark: Offensichtlich bewirken schon minimale Unterschiede in den Fällungsbedingungen gravierende Änderungen im physikalischen und chemischen Verhalten, z.B. im Magnetismus oder in der Aktivität bzw. Selektivität als Katalysator.

Die besonderen Katalysatoreigenschaften des "Cobaltborids", dessen katalytische Wirkung die des typgleichen Nickel-Produktes (Kap.4.6) wesentlich übertrifft, werden insbesondere in der präparativen organischen Chemie vielfältig ausgenutzt. Anwendungsbeispiele sind Hydrierungen mit NaBH_4 , wie die Reduktion funktioneller Gruppen, die oft sogar nur bei Anwesenheit von "Cobaltborid" ablaufen. Gegenüber NaBH_4 allein sind die Substrate inert (103). Im Verlauf solcher Reaktionen katalysiert das "Cobaltborid" - oft zuvor im Reaktionssystem selbst gefällt - zunächst die Hydrolyse von NaBH_4 und gleichzeitig mit dem dabei freigesetzten Wasserstoff die Reduktion. Bemerkenswert auch in bezug auf das Anreicherungsverfahren ist, daß die katalytische Aktivität durch Zusätze von Cr-, Mo-, W-, V- oder Mn-Verbindungen vor der Fällung des Cobalts mit NaBH_4 verbessert werden kann. Diese Elemente werden in den Niederschlag aufgenommen, obwohl sie bei Abwesenheit von Co^{2+} nicht mit NaBH_4 reagieren (47). Nach detaillierten Angaben von PRATT und SWINDEN (104) werden Mo- bzw. W-dotierte "Boride" allerdings durch Fällung mit NaBH_4 -Überschuß erhalten. Von Interesse für die Untersuchungen dieser Arbeit ist auch die in wäßriger Lösung durch "Cobaltborid" katalysierte Reduktion von

Nitrat zu NH_3 . Die Reaktion erfolgt schon bei Raumtemperatur mit großer Geschwindigkeit und ist um ein Vielfaches schneller als z.B. die erst bei Erwärmung einsetzende Nitrat-Reduktion mit DEVARDA-Legierung (104).

4.7.1 Optimierung der Arbeitsparameter

Die Mehrzahl der in zahlreichen Publikationen beschriebenen Untersuchungen zum Reduktionsverhalten von Co^{2+} gegenüber NaBH_4 geht von CoCl_2 aus. Analog zur Umsetzung von Ni^{2+} (Kap.4.6.1.3) umgeht man dadurch die Schwierigkeiten, die allgemein mit zunehmend negativerem Standardpotential der Matrix an Bedeutung gewinnen: Die parallel zur Reduktion der Matrix ablaufende Reduktion mancher Anionen. NO_3^- wird zum Beispiel aufgrund seines gegenüber Co^{2+} positiveren Potentials bevorzugt reduziert, zumal die Reaktion zusätzlich durch entstehendes "Cobaltborid" katalysiert wird (104). Zur Abschätzung des Anioneneinflusses auf die Kollektorfällung wurden in die nachfolgenden Untersuchungen neben CoCl_2 auch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bzw. CoSO_4 einbezogen.

4.7.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. 49,4g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cong 10,0\text{g } \text{Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	200ml
Acidität	:	0-0,5M HCl bzw. 0-0,15M HNO_3
NaBH_4 -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Co-Bestimmung	:	Arbeitsvorschrift (108)

Die Abhängigkeit der ausgefällten Cobalt-Menge von der Acidität undotierter Probenlösungen zeigt Abb. 28.

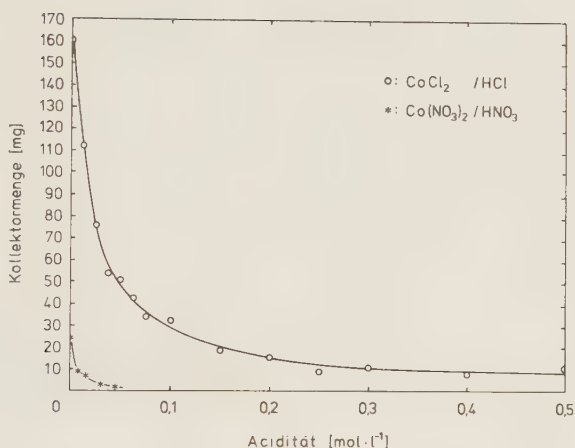


Abb. 28: Abhängigkeit der ausgefällten Cobaltmenge von der Acidität der Probenlösung (10g Co²⁺, 200ml, 200mg NaBH₄)

Auffallend ist die starke Abnahme der Kollektorfällung schon bei Säurekonzentrationen unterhalb von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; oberhalb dieses Wertes bleibt sie - zumindest im System CoCl_2/HCl - annähernd konstant. Ursache hierfür ist neben der aciditätsbedingten, durch "Cobaltborid" katalysierten hydrolytischen Zersetzung des NaBH_4 wahrscheinlich eine mit der Acidität wechselnde Zusammensetzung des Niederschlages. Danach wird bei geringen Säurekonzentrationen neben Metall zunächst ein sehr hoher "Cobaltborid"-Anteil ausgefällt. Diese Verbindung ist jedoch schon in verdünnten Mineralsäuren sehr gut löslich (47). Dem Kurvenverlauf der Abb. 28 kann man entnehmen, daß der anfangs hohe "Cobaltborid"-Anteil sich mit ansteigender Acidität schießlich schon während der Fällung des Kollektors wieder auflöst: Zurück bleibt das mitgefällte Metall, das bei den vorgegebenen Säurekonzentrationen noch nicht angegriffen wird. Offensichtlich hängt die Abscheidung der metallischen Komponente des Niederschlages im untersuchten Bereich nur wenig von der Acidität ab.

Die Ergebnisse von Paralleluntersuchungen am System $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ weichen bei gleichen Arbeitsbedingungen erheblich von denen ab, die an CoCl_2/HCl gewonnen wurden. Zwar ist der Trend in der Kollektorfällung in beiden Fällen ähnlich, der Reaktionsverlauf wird im System $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ jedoch vorwiegend durch die durch "Cobaltborid" katalysierte Nitrat-Reduktion zu NH_3 bestimmt (104). Der mit dem verbleibenden Rest an NaBH_4 ausgefällte Niederschlag unterliegt schließlich noch der beschriebenen Säureeinwirkung. Insgesamt wird aus nitrathaltiger Lösung ein Kollektorniederschlag allein in der Nähe des Neutralpunktes abgeschieden, dessen Menge aber auch hier nur gering ist (Abb. 28); die Reproduzierbarkeit ist zudem nicht zufriedenstellend. Erkennbar ist diese Änderung in der Reaktionsfolge bei Cobaltnitrat auch durch eine gegenüber CoCl_2 bedeutend stärkere Gasentwicklung und durch die Abscheidung eines wesentlich feiner verteilten Niederschlages.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß für den Löseprozeß zur Analyse von Cobalt-Metall vorzugsweise Salzsäure geeignet ist, oxidierende Säuren dagegen nur bedingt.

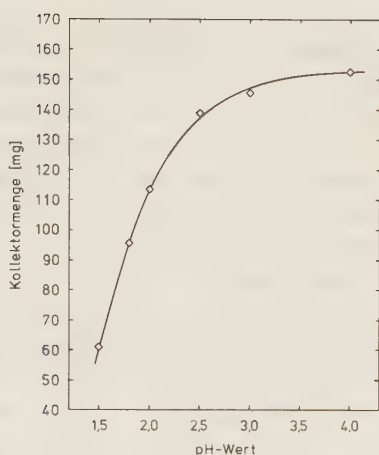
Wegen der diskutierten Löslichkeit des Kollektors in Säure (Abb. 28) wurden die nachfolgenden Anreicherungsversuche an Lösungen geringer Acidität und bei einem auf 300ml erhöhten Fällungsvolumen durchgeführt. Das große Probenvolumen ermöglicht dabei eine einfache Vergrößerung der Restacidität nach dem Lösen von Metallproben in HCl .

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 1,5-4,0
NaBH_4 -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Co-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

In Abb. 29 sind die unter diesen Bedingungen gefällten Kollektormengen in Abhängigkeit vom pH-Wert der salzsäuren undotierten Probenlösungen dargestellt.

Abb. 29:
Abhängigkeit der gefällten Cobalt-
menge vom pH-Wert der Probenlösung
(10g Co^{2+} , 300ml, 200mg NaBH_4)



Ein Vergleich mit Abb. 28 zeigt, daß aus undotierten Lösungen von vergleichbarer Acidität ($\text{pH } 1,5 \approx 0,03\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) - ungeachtet der Volumendifferenz von 100ml - etwa gleiche Kollektormengen (ca. 65mg Co) gefällt werden. Die Vergrößerung des Fällungsvolumens ist, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, aus diesem Grund auch ohne negativen Einfluß auf die Anreicherungsausbeuten. Mit Zunahme des pH-Wertes steigt die gefällte Kollektormenge erwartungsgemäß stark an, um oberhalb von etwa pH 3 einen Endwert zu erreichen. Vermutlich wird hier die säurekatalysierte Hydrolyse von NaBH_4 , zusätzlich zu dem hydrolysebedingten pH-Anstieg, bereits durch den höheren Anfangs-pH-Wert der Lösung so weit zurückgedrängt, daß nur noch eine pH-unabhängige, durch "Cobaltborid" katalysierte Zersetzung des NaBH_4 wirksam ist. Einen ähnlich zu deutenden Kurvenverlauf zeigt auch die analoge pH-Abhängigkeit mit Nickel als Matrix (Kap.4.6.1.1, Abb. 20). Ein Vergleich mit den in Parallelversuchen aus spurenhaltigen Lösungen gefällten Cobaltmengen ergibt im angegebenen pH-Bereich keinen signifikanten Unterschied, d.h. die Kollektorfällung wird nicht von der Art und Menge der anwesenden Spuren (siehe nachfolgende Tabelle) beeinflusst.

Bei der Dotierung der Probenlösungen zur Kontrolle des Anreicherungsverhaltens wurden auch das nach Literaturangaben mitfällbare Mangan (47) sowie das zur "Borid"-Bildung fähige Eisen berücksichtigt. Wegen des zunächst unsicheren Anreicherungserfolges bei diesen beiden Elementen und wegen der merklichen Eigengehalte des eingesetzten CoCl_2 an Eisen und Nickel sind diese Zusätze entsprechend hoch.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Cu	Fe	In
Zusatz [μg]	50	50	100	50	100	300	200

Element	Mn	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	200	400	50	50	150	400	100

In Abb. 30 sind die bei den jeweiligen pH-Werten erzielten Anreicherungsausbeuten der Spuren dargestellt.

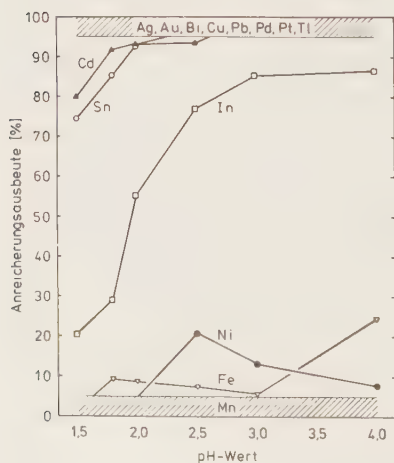


Abb. 30:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom pH-Wert
(10g Co^{2+} , 300ml, 200mg NaBH_4)

Mit Ausnahme von Fe, In, Mn und Ni werden alle angegebenen Spuren bei pH-Werten $> 2,5$, entsprechend Kollektormengen $> 135\text{mg Co}$, quantitativ angereichert ($R_s > 95\%$). Die Wiederfindungsrate für Indium steigt zwar mit dem pH-Wert, sie beträgt aber selbst bei pH 4,0 erst ca. 85%. Entgegen den Literaturangaben (47) gelangt Mangan nicht in das Spurenkonzentrat ($R_s < 5\%$). Fe und Ni, deren Reaktionsverhalten gegenüber NaBH_4 dem der Matrix Cobalt ähnlich ist ("Borid"-Bildung), werden nur - stark streuend - bis zu etwa 20% angereichert. Verantwortlich für die geringen Ausbeuten ist vermutlich der gegenüber der Matrix bestehende große Konzentrationsunterschied dieser Elemente. Die Streuung der Anreicherungsausbeuten für Fe und Ni wird vermutlich durch Schwankungen im Eigengehalt des eingesetzten CoCl_2 verursacht. Untersuchungen zur Kinetik der "Borid"-Bildung von Eisen, Cobalt und Nickel werden im Anhang dieser Arbeit (Kap.7.4) beschrieben.

Das Anreicherungsverhalten von Zinn entspricht den Literaturangaben, nach denen mit steigendem pH-Wert die Metallabscheidung gegenüber der Stannanbildung zunimmt (Kap.4.5).

Wie schon bei den vorangegangenen Untersuchungen der Matrix Nickel beobachtet wurde, werden auch hier Cd und Tl mit steigenden pH-Werten schließlich quantitativ ($R_s > 95\%$) angereichert; In wird zu etwa 85% wiedergefunden. Bei der Interpretation des Anreicherungsverhaltens dieser ihrem Standardpotential nach gegenüber der Matrix Cobalt unedleren Elementspuren ergeben sich wegen des vergleichbaren Reaktionsverhaltens von Co^{2+} und Ni^{2+} sowohl bei der Umsetzung mit NaBH_4 ("Borid"-Bildung) als auch bei der elektrolytischen Metallabscheidung (Metallüberspannung (3)) Parallelen zur Matrix Nickel (Kap.4.6.1.1). Demnach gilt auch in diesem Fall, daß der Anreicherungs-erfolg bei Cd, In und Tl wohl auf der in der Literatur als "Borid"-Bildung deklarierten Fällung beruht, ohne jedoch die Existenz einer solchen Verbindung direkt bestätigen zu können. Die Spuren-anreicherung ist damit aber weitgehend unabhängig vom Potential der Matrix und besitzt einen um einige Elementspuren erweiterten Anwendungsbereich.

4.7.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsabbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: 0,013 M HCl
NaBH_4 -Zusatz	: 50-400mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Co-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die Abhängigkeit der aus undotierten Lösungen gefällten Kollektor-(Cobalt-)menge vom NaBH_4 -Zusatz (Abb. 31) unterscheidet sich grundsätzlich von allen gleichartigen in dieser Arbeit bisher durchgeführten Untersuchungen; sie wird, wie es scheint, in besonderem Maße durch die katalytischen Eigenschaften des Fällungsproduktes geprägt.

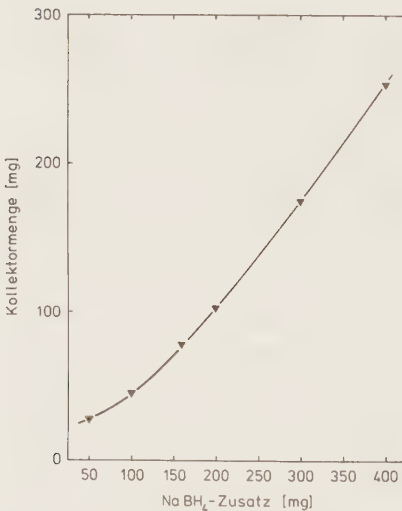


Abb. 31:
Abhängigkeit der ausgefällten
Cobaltmenge vom NaBH_4 -Zusatz
(10g Co^{2+} , 200ml, 0,013 M HCl)

So wird das zur Kollektorfällung benötigte Reduktionsmittel statt dessen durch gefälltes "Cobaltborid" hydrolytisch zersetzt (51,52). Im Bereich geringer NaBH_4 -Zusätze ist diese Wirkung besonders intensiv: Hier steigt die Kollektormenge nur langsam an, aber nicht linear mit dem zugesetzten Fällungsmittel. Erst bei größerem NaBH_4 -Einsatz fällt

der Kollektor annähernd proportional dazu aus. Aciditätsbedingte Einflüsse sind bei den hier gewählten Arbeitsbedingungen von untergeordneter Bedeutung (siehe Kap.4.7.1.1). Parallelversuche mit dotierten Lösungen bestätigen die in Abb. 31 dargestellte Abhängigkeit und zeigen (Kap.4.7.1.1), daß die hier anwesenden Spuren die Kollektorfällung zumindest nicht signifikant beeinflussen.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Cu	Fe	In
Zusatz [μg]	50	50	100	500	100	200	200

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	400	50	50	100	400	100

Die teilweise recht hohen Zusätze wurden wegen des unsicheren Anreicherungsverhaltens der entsprechenden Elemente bzw. wegen der zu hohen Eigengehalte im Probenmaterial gewählt. Mangan wurde aufgrund der in Kap.4.7.1.1 erzielten geringen Ausbeuten ($R_s < 5\%$) bei diesen und bei den folgenden Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt. Das Anreicherungsverhalten der angegebenen Spuren bei steigenden NaBH_4 -Zusätzen ist in Abb. 32 dargestellt.

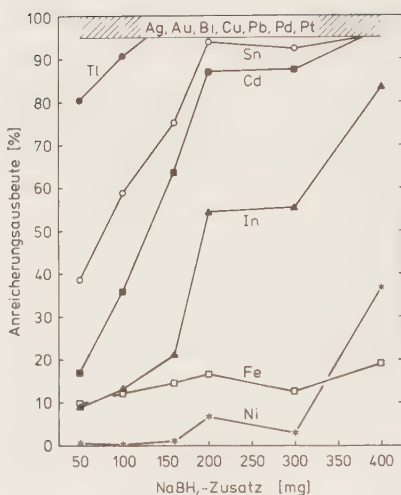


Abb. 32:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom NaBH₄-Zusatz
(10g Co²⁺, 200ml, 0,013 M HCl)

Während die dem Standardpotential nach "edlen" Elemente aufgrund der milden Fällungsbedingungen schon bei Zusatz von 50mg NaBH₄, entsprechend einer Kollektormenge von etwa 30mg Co, quantitativ angereichert werden ($R_s > 95\%$), gelingt die Anreicherung der gegenüber Cobalt unedleren Elemente mit befriedigenden Ausbeuten erst bei höherem Fällungsmittelzusatz. Wie bereits ausführlich diskutiert wurde, ist diese Aussage nur formal korrekt; zu bedenken ist stets das Zusammenwirken des hydrolysebedingten, von der Fällungsmittelmenge abhängigen pH-Anstiegs im Reaktionssystem mit der korrespondierend zunehmenden Kollektormenge, wodurch letztlich die Anreicherungsausbeuten der vorwiegend unedlen Elemente bestimmt werden. Der pH-Anstieg drängt seinerseits die Hydrolyse des NaBH₄ zurück und vergrößert somit überproportional die bei weiterem NaBH₄-Zusatz der reduktiven Fällung zur Verfügung stehende Fällungsmittelmenge. Nach Fällung einer Mindestkollektormenge ist dieses Zusammenwirken offensichtlich für die Anreicherung der Spuren Cd, In, Sn und Tl entscheidend. Auf die besondere Bedeutung des pH-Wertes für die Metallabscheidung von Spuren Sn gegenüber einer unerwünschten Stannanbildung wurde bereits in Kap.4.5 hingewiesen.

Eisen, zugesetzt als Fe^{2+} , wird unabhängig vom NaBH_4 -Zusatz zu etwa 15% angereichert, während Nickel erst nach Zusätzen $> 200\text{mg NaBH}_4$ zu merklichen Anteilen in das Spurenkonzentrat gelangt. Aufgrund des Konzentrationsunterschiedes verringert offensichtlich die "Borid"-Bildung des Matrixelementes die der Spuren und behindert damit deren Anreicherung (siehe dazu auch Kap.4.7.1.1).

4.7.1.3 Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. 47,7g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \pm 10,0\text{g Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	50-400ml
Acidität	:	0,013N Säure
NaBH_4 -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Co-Bestimmung	:	Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Der bereits beim Nickel nachgewiesene Einfluß des Nitrat-Ions auf die Kollektorfällung (Kap.4.6.1.2, Kap.4.6.1.3) besteht nach Aussagen der Untersuchungen in Kap.4.7.1.1 auch bei der partiellen reduktiven Fällung der Matrix Cobalt. Neben dem System CoCl_2/HCl wurde der Anioneneinfluß auf die Volumenabhängigkeit der Kollektorfällung undotierter Matrixlösungen im System $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ überprüft (Abb. 33).

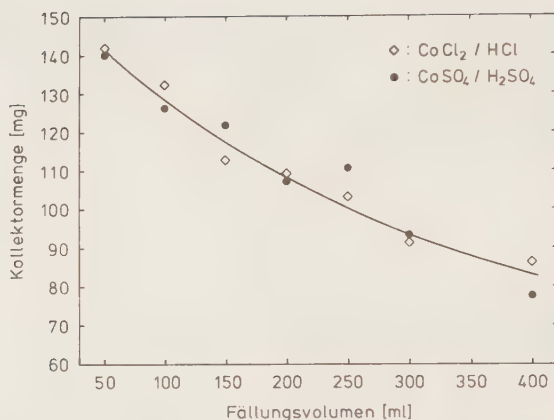


Abb. 33: Abhängigkeit der ausgefällten Cobaltmenge vom Fällungsvolumen
(10g Co²⁺, 200mg NaBH₄, 0,013 N Säure)

Wie die Ergebnisse zeigen, unterscheiden sich die aus sulfat- bzw. chloridhaltiger Lösung gefällten Kollektormengen nicht signifikant. Vergleicht man dies mit den divergierenden Werten aus Kap.4.7.1.1 so wird die durch Nitrat verursachte Störung der Kollektorfällung bestätigt; die Gründe hierfür wurden bereits in Kap.4.7.1.1 diskutiert.

Erwartungsgemäß nimmt auch hier die abgeschiedene Kollektormenge bei Erhöhung des Fällungsvolumens und entsprechender Verringerung der Metallionenkonzentration ab. Die vergleichsweise geringe Abhängigkeit läßt für die Spurenanreicherung einen relativ großen analytisch nutzbaren Volumenbereich erwarten.

Für die Anreicherungsversuche wurden wäßrige CoCl₂-Lösungen der angegebenen Volumina und Acidität unter den anfangs aufgeführten Arbeitsparametern eingesetzt. Die Dotierungen sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cu	Fe	In
Zusatz [μg]	50	50	100	50	100	200

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	200	50	50	100	400	100

Die aus diesen Lösungen gefällten Kollektormengen folgen in guter Übereinstimmung dem Kurvenverlauf der Abb. 33; ein merklicher Einfluß der anwesenden Elementspuren besteht also nicht. Das Anreicherungsverhalten der Elementspuren ist in Abb. 34 dargestellt.

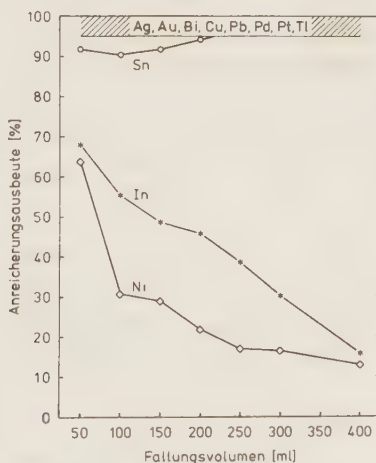


Abb. 34:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeute vom Fällungsvolumen
(10g Co^{2+} , 200mg NaBH_4 , 0,013M HCl)

Demnach werden die ihrem Standardpotential nach "edlen" Elemente stets quantitativ angereichert ($R_s > 95\%$), also ohne meßbaren Einfluß des Fällungsvolumens bzw. der mit dem Volumen abnehmenden Kollektormenge. Die Abscheidung des Zinns wird unter diesen Bedingungen anscheinend begünstigt. Welche der bei der Fällung gleichzeitig ab-

laufenden Reaktionen in diesem System letztlich die Erhöhung der Anreicherungsausbeuten von Sn bewirkt, ist nicht festzustellen. Da die Kollektormenge mit dem Volumen abnimmt, wird angenommen, daß dadurch ein geringerer Anteil an NaBH_4 der durch "Borid" katalysierten Hydrolyse unterliegt, so daß zur Metallreduktion insgesamt mehr Fällungsmittel zur Verfügung steht. Entsprechende Literaturangaben beziehen sich stets auf die katalysierte Hydrolyse bei NaBH_4 -Überschuß (46,104); sie sind deshalb nicht übertragbar.

Auffällig ist das Anreicherungsverhalten von In und Tl, die - wie erwähnt - ihrem Standardpotential nach nicht durch reduktive Fällung erfaßt werden sollten. Thallium gelangt unabhängig vom Fällungsvolumen quantitativ in das Spurenkonzentrat; damit bleibt die Anreicherung dieses Elementes unerwartet nahezu unbeeinflußt von jeder hier beschriebenen Veränderung der Fällungsparameter. Die Anreicherungs- ausbeuten von Indium reagieren dagegen sehr empfindlich auf geringste Änderungen der Arbeitsbedingungen; so auch bei dieser Untersuchung: Bei Volumenvergrößerung nimmt die Anreicherungs- ausbeute von zunächst etwa 70% mit geringer werdender Kollektormenge stetig ab. Eigentliche Ursache ist hier - wie auch in den anderen Fällen - die starke pH-Abhängigkeit der In-Anreicherung (Abb. 30). Bei Volumen- vergrößerung wird der durch NaBH_4 -Zusatz bewirkte hydrolysebe- dingte pH-Anstieg geringer und damit auch die Anreicherungs- ausbeute.

Wegen des hohen Cd-Eigengehaltes in CoCl_2 führten die Untersuchungen bei diesem Element zu keinem aussagekräftigen Ergebnis. Die Bestimmung der Anreicherungs- ausbeute für Eisen wurde wegen des hohen Fe-Gehaltes der zur Analyse benutzten Bromwasserstoffsäure ausgelassen, so daß für die boridbildenden Elementspuren nur über das Nickel Ergebnisse vorliegen. Danach verringern sich die Wiederfindungs- raten des Nickels mit dem Fällungsvolumen (Abb. 34). Ursache dafür ist vermutlich nicht die gleichzeitig abnehmende Kollektormenge, denn die Ergebnisse anderer Untersuchungen zeigen, daß das Anreicherungs- verhalten von Nickel durch Erhöhung der Kollektormenge über die üblichen Werte hinaus keinesfalls entsprechend verbessert werden kann. Die höhere Spurenkonzentration in Lösungen kleiner Volumina beeinflußt allerdings, wie es scheint, bei der zwischen Matrix und Spu-

ren konkurrierenden "Borid"-Bildung die Produktausbeuten zugunsten der Spuren.

4.7.1.4 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale

Die Richtigkeit der AAS-Bestimmung wird in gewissem Umfang vom Matrixgehalt der zu analysierenden Spurenkonzentrate beeinträchtigt. Entsprechende Untersuchungen wurden, für jedes Element gesondert, zunächst an Lösungen mit folgenden, jeweils konstanten Spurengehalten (Meßvolumen 10ml) durchgeführt.

Spurengehalt:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Cu	Fe	In
Zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	5	5	10	50	5	20	20

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	15	5	5	10	40	10

Der Cobalt-Gehalt dieser Lösungen wurde zwischen 3 und $25\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ variiert; die Probenvorbereitung entspricht der Arbeitsvorschrift (Kap.4.7.2.1), angefangen mit dem "Lösen des Kollektors".

Der Signalverlauf der einzelnen Elemente läßt im Untersuchungsbereich keine durch eine Stöchiometrie gekennzeichnete Spuren-Matrix-Wechselwirkung in der Flamme erkennen. Beobachtet wird lediglich eine Abnahme der Signalintensitäten, wie sie üblicherweise aufgrund zunehmender Viskosität der Probenlösung und abnehmender Aerosolausbeute sowie bei einer Beeinträchtigung der Dissoziation der Spurenverbindungen durch hohe Matrixgehalte zu erwarten ist. Einige solcher Diagramme sind stellvertretend in Abb. 35 dargestellt.

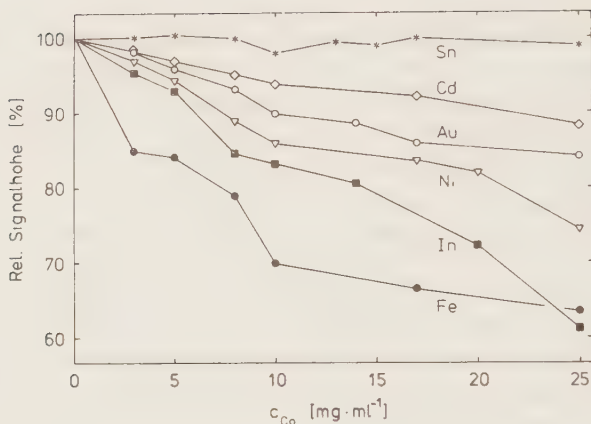


Abb. 35: Abhängigkeit der Signalintensität vom Matrixgehalt der Probenlösung

Die größten Empfindlichkeitsverluste erhält man danach bei Fe und In. Die im untersuchten Bereich vom Matrixgehalt offensichtlich unabhängige Bestimmung des Zinns erfolgte mit der C_2H_2/N_2O -Flamme. Wie schon in Meßreihen zuvor, sind die auch hier vorhandenen Schwierigkeiten bei der Pt-Bestimmung nach Optimierung der Gasmischung, besser jedoch mit der C_2H_2/N_2O -Flamme, zu überwinden. Mit Ausnahme des Eisens gilt für alle dotierten Spuren, einschließlich der in Abb. 35 nicht aufgeführten Elemente, daß die unter optimierten Analysenbedingungen gefällte Kollektormenge von etwa 130mg Co ($\approx 13\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ bei 10ml Meßvolumen) eine Signaldepression von maximal 15% (bezogen auf die Höhe des jeweiligen elementspezifischen AAS-Signals aus cobaltfreier Lösung) verursacht. Nach Ergebnissen weiterer Untersuchungen an höher konzentrierten Cobalt-Lösungen beträgt die Signaldepression durch $100\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Co^{2+} z.B. für Spuren Cu etwa 40%, für Ni und Tl jeweils etwa 50% und für In etwa 60%.

Vergleichbare Ergebnisse, bezogen auf den Matrixgehalt, erhält man auch bei Variation der Spurengehalte in Lösungen mit konstanter Co-Konzentration, hier $11\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, die etwa der des Spurenkonzentrates nach Auflösen des Kollektors entspricht. Offensichtlich ist die AAS-Bestimmung der Elemente Fe, In, Ni und Tl hierbei aber in besonderem Maße von der Optimierung der Meßparameter abhängig: So zeigten die

Signale der Elemente aus mehreren unabhängiger Meßreihen nach gleicher Probenvorbereitung und unabhängig vom Spurengehalt in manchen Fällen wesentlich stärkere Depressionen als oben angegeben; sie betrugen bei Fe bis zu etwa 50%, bei In bis zu etwa 60% und bei Ni und Tl bis zu etwa 30%.

Untersuchter Spurenbereich:

Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
Ag	2 - 10	Ni	10 - 50
Au	2 - 20	Pb	4 - 20
Bi	5 - 30	Pd	2 - 10
Cu	2 - 10	Pt	5 - 50
Fe	5 - 40	Sn	40 - 150
In	1 - 60	Tl	4 - 40

Mit wenigen Ausnahmen (Ag, Cu, Pb) wird bei den Spurensignalen unter den angegebenen Anfangskonzentrationen eine erhöhte Depression, besonders bei Ni und Tl, beobachtet, die mit ansteigenden Konzentrationen auf einen konstanten Wert (max. 15%) abfällt.

Der Empfindlichkeitsverlust, bestimmt aus den Steigungen der Eichgeraden matrixhaltiger und matrixfreier Lösungen abgestufter Spurengehalte, beträgt hier maximal 10%, Ausnahmen sind die bereits obengenannten Elemente Fe, In, Ni und Tl, deren AAS-Bestimmung Empfindlichkeitsverluste entsprechend der angegebenen Signaldepression aufweisen kann.

4.7.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl aus Cobalt-Metall

Der Anreicherungs-erfolg dieses Verfahrens wird weitgehend vom Anion der zum Lösen des Probenmaterials eingesetzten Säure bestimmt. Unter Berücksichtigung des Nitrat-Einflusses auf die Kollektorfällung (Abb. 28, Kap.4.7.1.1) empfiehlt sich daher ausschließlich Salzsäure. Allerdings führten Lösungsversuche mit 10g Cobalt-Metall der Korngrößen > 5mm bei Verwendung unterschiedlichster Säuremengen und -konzentrationen wegen zu geringer Lösegeschwindigkeiten zu keinem Erfolg. Positiv verliefen dagegen Versuche mit 10g gepulvertem Probenmaterial, das sich in 50 bis 70ml konzentrierter Salzsäure unter leichtem Erwärmen in etwa 30-45 Minuten löst. Die für den Löseprozeß ebenfalls geeignete Schwefelsäure ist wegen des hohen Siedepunktes für die weitere Probenvorbereitung (Notwendigkeit des Einengens bis auf eine geringe Restacidität) allerdings weniger vorteilhaft; das Lösungsverhalten in H_2SO_4 wurde daher nicht weiter untersucht. Voraussetzung für den Anreicherungs-erfolg über den gesamten Anwendungsbereich dieses Verfahrens ist die Wirksamkeit des hohen, aber pH-abhängigen Reduktionsvermögens von $NaBH_4$. Erzielt wird dies durch exaktes Einstellen des Fällungs-pH-Wertes (pH 3,0).

Das im folgenden beschriebene Verfahren wurde unter Einsatz von handelsüblichem Cobaltmetall erprobt; zertifiziertes Probenmaterial war in der zur Überprüfung erforderlichen Menge nicht verfügbar.

4.7.2.1 Arbeitsvorschrift

10,0g gepulvertes Cobalt-Metall werden im 400ml-Becherglas unter leichtem Erwärmen in 60ml 38%iger Salzsäure gelöst. Die überschüssige Säure wird vollständig abgeraucht, so daß ein fester, trockener Kristallrückstand verbleibt, der nach dem Erkalten in 300ml Wasser gelöst wird (s. auch Anmerkung Kap.4.2.2.1). Der Fällungs-pH-Wert wird bei Raumtemperatur durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bzw. mit

festem, pulverisiertem Natriumhydrogencarbonat mit Hilfe eines pH-Meters auf pH 3,0 eingestellt. Anschließend werden dieser Lösung unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s 10,0ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wird unter Verwenden einer zerlegbaren Hahn'schen Nutsche aus Glas sofort über ein Cellulose-nitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit je 10-15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5,0ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) gegeben. Unter leichtem Erwärmen lösen sich Filter und Niederschlag auf. Durch Einengen dieser Lösung wird das überschüssige Brom verdampft. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird in einen 10ml-Meßkolben überführt. Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgespült und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit 20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -bzw. $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme) bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwenden von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert. Die weitere Probenbehandlung entspricht der Vorschrift.

4.7.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens

Die folgenden Angaben gelten jeweils für ein Kollektiv von $N = 10$ Proben. Wegen der Notwendigkeit einer exakten instrumentellen pH-Einstellung erübrigen sich Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der pH-Einstellung durch Eindampfen der Probenlösung; deshalb wurde bei diesen Untersuchungen - unter Umgehen des Löseprozesses - unmittelbar CoCl_2 eingesetzt.

a) Präzision der KollektorfällungArbeitsparameter:

Einwaage	:	40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	300ml
Acidität	:	pH 3,0
NaBH_4 -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Co-Bestimmung	:	Arbeitsvorschrift (108)

Auswertung:

Kollektormenge	:	$\bar{x} = 133,3 \text{ mg Co}$
Standardabweichung	:	$s = 0,98\text{mg Co}$
Rel. Standardabweichung	:	$s_r = 0,7\%$

b) Präzision der AnreicherungsausbeutenArbeitsparameter:

Einwaage	:	40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	:	300ml
Acidität	:	pH 3,0
NaBH_4 -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Auswertung (konstant dotierte Spurengehalte):

Element	Spuren- zusatz [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	5	> 95	1,8
Au	5	> 95	1,0
Bi	10	> 95	1,5
Cd	5	> 95	1,3
Cu	10	> 95	1,8
In	20	$\geq$ 90	2,3
Pb	5	> 95	5,6
Pd	5	> 95	1,6
Pt	15	> 95	5,3
Sn	40	> 95	3,1
Tl	10	> 95	1,7

Besonders hervorzuheben ist die Bestätigung früherer Einzelergebnisse zum Anreicherungsverhalten der gegenüber der Matrix ihrem Standardpotential nach unedleren Elemente Cd, In und Tl, das, wie bereits erwähnt, vermutlich von der Cobalt-"Borid"-Bildung bestimmt ist. Die recht hohe, aber unvollständige Anreicherung des Indiums ($R_s \geq 90\%$) hängt neben der Reduktion zum Metall möglicherweise mit einem teilweisen Wechsel in eine niedrigere Wertigkeitsstufe zusammen; die dafür angegebenen Standardpotentiale (23) liegen allerdings schon geringfügig unter dem der Metallreduktion. Andererseits werden aber bei der In-Anreicherung aus Nickel derartige Minderbefunde nicht festgestellt. Bei gleichem Reaktionsverhalten der Matrixelemente Cobalt und Nickel beruht diese Abweichung wohl auch auf einer unterschiedlichen katalytischen Wirksamkeit der jeweils ausgefällten "Boride" gegenüber der Hydrolyse von NaBH_4 (51).

Von den in der obigen Tabelle nicht aufgeführten Elementen wird Mangan - entgegen den Literaturangaben (47) - bei einer Dotierung von $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ebenso wie in den vorangegangenen Untersuchungen in keinem Spurenkonzentrat der Meßreihe wiedergefunden. Die beiden analog zur Matrix Cobalt "Boride" bildenden Elemente Fe und Ni unterscheiden sich deutlich in ihrem Anreicherungsverhalten: Das im Standardpotential gegenüber der Matrix edlere Nickel wird bei einem Gehalt von $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mit Ausbeuten $\geq 40\%$, aber stark streuenden Werten angereichert; das unedlere Eisen ($30\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) gelangt dagegen allenfalls zu $< 5\%$ in das Spurenkonzentrat.

Ergänzend zu den obigen Tabellenwerten sind nachfolgend die innerhalb vorgegebener Eichintervalle erzielten Anreicherungsausbeuten sowie deren relative Standardabweichung angegeben.

Auswertung (ansteigend dotierte Spurengehalte):

Element	Eichumfang [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	2 - 10	> 95	3,4
Au	2 - 10	> 95	1,7
Bi	5 - 30	> 95	1,7
Cd	1 - 15	> 95	2,5
Cu	2 - 10	> 95	5,3
In	10 - 60	$\geq$ 90	4,2
Pb	4 - 20	> 95	3,3
Pd	2 - 10	> 95	1,0
Pt	5 - 50	> 95	5,2
Sn	40 - 150	> 95	2,9
Tl	4 - 40	> 95	3,6

c) Nachweisgrenzen (3s)Arbeitsparameter:

Einwaage	: 40,4g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Co}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift (Kap.4.7.2.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 3,0
NaBH_4 -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Wegen der Verunreinigungen an Cu und Pb wurden die Lösungen der Salzeinwaagen (N = 25) zunächst durch reduktive Fällung unter den angegebenen Arbeitsparametern aufgereinigt. Mit der erneuten Anfällung der Filtrate beginnt die Probenvorbereitung der Blind- und Kalibrierproben (Arbeitsvorschrift Kap.4.7.2.1).

Auswertung:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Cu	In
$\bar{x}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	0,95	0,1	0,2	0,06	0,08	0,7

Element	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
$\bar{x}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	0,2	0,2	1,1	1,3	0,2

4.8 CADMIUM

Mit der Abnahme des Standardpotentials ist die reduktive Fällung von Elementen mit NaBH_4 nur bei entsprechend erhöhtem Reduktionsvermögen zu erreichen. Dies wiederum erfordert hohe Fällungs-pH-Werte. Für die reduktive Fällung des schon in schwach alkalischer Lösung hydronisierenden Cadmiums sind geeignete Arbeitsbedingungen also nur schwierig einzustellen. So wurde in Versuchen zur Anfällung von Cadmium in wäßrigen CdCl_2 -Lösungen ($10,0\text{g Cd}^{2+}$, 200ml) bereits bei pH 5 auf Zusatz geringer NaBH_4 -Mengen stets ein sehr feiner weißer Niederschlag, vermutlich von $\text{Cd}(\text{OH})_2$, erhalten. Entsprechende Fällungen aus Lösungen von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ lassen dabei noch einen gewissen Anioneneinfluß erkennen. Von SCHAEFFER et al. (64) werden Versuche zur reduktiven Abscheidung von Cd-Metall aus sauren Lösungen bei Anwaagen von etwa 140mg Cd^{2+} und mit erheblichem NaBH_4 -Überschuß beschrieben. Die Verwendung verschiedener Puffergemische zum Abfangen des durch NaBH_4 -Zusatz verursachten hydrolysebedingten pH-Anstiegs war selbst bei Fällungen im alkalischen Bereich nur wenig erfolgreich. Dies steht in Übereinstimmung mit Literaturangaben, nach denen z.B. durch NH_3 (26,96) oder Cyanid bzw. EDTA (26) komplexiertes Cd^{2+} von NaBH_4 nicht mehr angegriffen wird. Positiv verläuft dagegen die Reduktion des Cd-Ethylendiaminkomplexes in alkalischer Lösung (105).

Wie weitere Untersuchungen zeigten, kann lediglich bei Fällung aus saurer Lösung, dann aber mit relativ hohem NaBH_4 -Zusatz ein zur Spurenanreicherung geeignetes Fällungsprodukt erhalten werden. Es bildet sich dabei zunächst ein grauweißer Niederschlag, von dem nach kurzer Zeit unter Aufklaren der Lösung ein grauer Anteil zurückbleibt. Es wird angenommen, daß dieser Niederschlag aus einer Mischung von Cd-Metall und Cd-Hydroxid bzw. -Borat besteht, wobei sich letzterer Anteil in dem sauren Medium rasch wieder löst. Zurück bleibt das graue Cd-Metall. Für die in diesem Zusammenhang durchgeführten Anreicherungsversuche gelten folgende Bedingungen:

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 17,9g $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Cd}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 200ml
Acidität	: pH 1,0
NaBH_4 -Zusatz	: 500mg (10%ige wäßrige Lösung)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die Überprüfung des Anreicherungsverhaltens der mit ansteigenden Zusätzen bis zu maximal $15\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dotierten Elemente Ag, Au, Bi, Co, Cu, In, Ni, Pb, Pd, Pt und Tl führte zu folgenden Ergebnissen: Die nach ihrem Standardpotential gegenüber der Matrix edleren Elemente Ag, Au, Bi, Cu, Pb, Pd und Pt werden mit streuenden Ausbeuten zu $\geq 80\%$ angereichert. Co und Ni gelangen nur zu geringen Anteilen in das Spurenkonzentrat ($R_s < 5\%$), während die dem Standardpotential nach unedleren Elemente In und Tl nicht wiedergefunden werden. Nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen ist die Anreicherung dieser Elemente bei dem hier eingestellten Fällungs-pH-Wert auch nicht zu erwarten.

Die Bestimmung der dotierten Elementspuren ist nach Vergleich mit den jeweiligen Signalthöhen matrixfreier Spurenkonzentrate frei von Matrixstörungen. Ausgenommen ist die Pt-Bestimmung; hier erhält man aus matrixhaltigen Lösungen gegenüber dem ungestörten Signal jeweils um etwa 80% erhöhte Werte. Die Ursache für diese auch schon bei anderen Matrices beobachtete Störung konnte nicht ermittelt werden.

Auf eine Optimierung der Fällungsbedingungen und die Entwicklung eines Analysenverfahrens wurde wegen der geringen Zahl anzureichernder Spuren und wegen der eine definierbare Metallabscheidung ausschließenden Nebenreaktionen bei der Fällung verzichtet.

4.9 EISEN

Bei systematischen Untersuchungen der durch Metallionen katalysierten Hydrolyse von NaBH_4 (52) unter Bildung von Wasserstoff wurden - wie bei Co^{2+} und Ni^{2+} - auch bei Fe^{2+} schwarze, borhaltige Niederschläge erhalten, wenn aus Eisen(II)-chloridlösungen gefällt wurde. Fe^{3+} wird durch NaBH_4 zunächst zu Fe^{2+} reduziert, bevor bei weiterem NaBH_4 -Zusatz die Fällung beginnt (66). Diese bei NaBH_4 -Überschuß gebildeten Niederschläge sind nach Literaturangaben bislang nicht eindeutig identifiziert: Einige Autoren vermuten darin ein Borid (21,52,66); nach Aussage chemischer Analysen (106) enthält das aus FeSO_4 -Lösung mit NaBH_4 -Überschuß abgeschiedene Fällungsprodukt 82-85% Fe und 2-3% B. Der zusätzlich mit Hilfe magnetischer Messungen bestimmte Anteil von metallischem Eisen beträgt allerdings 69-76%. Außerdem wurden in dem Niederschlag $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und FeOOH nachgewiesen. Auch die von VOLKOV et al. (107) aus FeCl_3 -Lösungen mit NaBH_4 -Überschuß erhaltenen Niederschläge enthalten, unabhängig von den weiteren Fällungsbedingungen, nach dem Trocknen bei 110°C stets 75% Fe und 7,5% B. Die Massendifferenz zur Einwaage wird mit der spontanen Oxidation des Niederschlages begründet. Nach weiteren Untersuchungen (107) besteht das röntgenamorphe, pyrophore Fällungsprodukt zu 40-70% aus metallischem Eisen, zu 5-10% aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sowie aus einer nicht identifizierbaren Fe-Verbindung. Eigene Versuche zur röntgenographischen Identifizierung der durch Anfällen von 10,0g Fe^{2+} mit 200mg NaBH_4 bei pH 1,8 (s. auch Arbeitsparameter Kap.4.9.1.1) unter N_2 -Schutzgasatmosphäre erhaltenen, mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschenen und im Wasserstrahlvakuum getrockneten Niederschläge bestätigten die obigen Angaben: Das Fällungsprodukt ist nach Aussage von Guinier- und Debye-Scherrer-Aufnahmen röntgenamorph. Der komplexometrisch (108) bestimmte Fe-Gehalt beträgt etwa 95% und

unterscheidet sich damit deutlich von dem der bei Luftzutritt gefällten Niederschläge (106). Zur Bor-Bestimmung mittels ICP-OES wurden - analog zu den entsprechenden Produkten des Cobalts und Nickels - Einwaagen in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Ein anderer Teil wurde mit Natriumperoxid aufgeschlossen, um die Bildung flüchtiger Borverbindungen zu kontrollieren bzw. zu verhindern. Die Ergebnisse beider Reihen weichen jedoch nicht signifikant voneinander ab: Der Borgehalt der aufgeschlossenen Proben beträgt etwa 2,6%, die in HNO_3 gelösten Proben enthalten etwa 2,8% B. Durch direkte spektrochemische Analyse des Fällungsproduktes mit der Glimmlampe nach GRIMM wurden etwa 1,4% B gefunden. Vermutlich ist für diesen deutlich geringeren Gehalt die Alterung der Niederschläge unter Sauerstoffaufnahme verantwortlich (107). Einen höheren Bor-Gehalt weisen dagegen die aus schwächer sauren Lösungen (pH 2,3) erhaltenen Niederschläge auf: Er beträgt hier etwa 5,2% nach Probenaufschluß und etwa 4,9% in den in HNO_3 gelösten Proben. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse ist die Annahme einer Borid-Bildung vermutlich nur für einen Teil des oxidationsanfälligen Kollektors zutreffend; offensichtlich besteht er überwiegend aus metallischem Eisen.

Aufgrund ihrer gegenüber analogen Co/B- bzw. Ni/B-Niederschlägen geringen katalytischen Wirksamkeit finden die Fe/B-Niederschläge als Katalysatoren nur wenig Beachtung; von größerem Interesse sind lediglich deren magnetische Eigenschaften.

4.9.1 Optimierung der Arbeitsparameter

Die Anreicherungsbedingungen wurden zunächst ohne Rücksicht auf eine mögliche Borid-Bildung festgelegt. Wegen des niedrigen Redox-Potentials der Matrix und deren Lösungsverhalten in Säure sind die Fällungsbedingungen weitgehend vorgegeben. Voraussetzung - nicht zuletzt wegen des sonst sehr hohen Reagenzienverbrauches - ist die Fällung des Eisens bereits aus Lösungen von Fe^{2+} . Zum Lösen von Eisenmetall müssen dementsprechend nichtoxidierende Säuren wie HCl

oder verdünnte Schwefelsäure verwendet werden. Dabei ist Schwefelsäure jedoch wegen ihres relativ hohen Siedepunktes beim Einengen der Probenlösung sowie wegen der mit ansteigender Säurekonzentration möglichen Passivierung noch ungelöster Probenreste für den Löseprozeß ungeeignet. Die Untersuchungen konzentrierten sich deshalb auf die Fällung aus FeCl_2 -Lösungen. Am Beispiel der Analyse von Eisen(II)-gluconat, einem Bestandteil pharmazeutischer Präparate zur spezifischen Behandlung von Anämie, wurde auch der Anioneneinfluß überprüft. Wegen der schon in sauren Lösungen einsetzenden Hydroxid-Bildung der Matrix Eisen ist ein die Reduktion ermöglichender genügend hoher Fällungs-pH-Wert - im Gegensatz zu Cobalt und Nickel - nur in engen Grenzen einstellbar.

4.9.1.1 Einfluß der Acidität auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 35,6g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Fe}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 1,0-2,3
NaBH_4 -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Fe-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die bei ansteigenden pH-Werten aus undotierten Lösungen gefällten Kollektormengen (109) zeigt Abb. 36.

Die Abscheidung nur geringer Kollektormengen im Bereich hoher Säurekonzentrationen beruht auf der hier vorwiegenden Hydrolyse des NaBH_4 . Dieser Prozeß wird außerdem durch den Niederschlag katalysiert, dessen Wirksamkeit gegenüber den unter vergleichbaren Bedingungen gefällten Cobalt- und Nickelniederschlägen jedoch geringer ist (51,52). Erst mit ansteigendem Fällungs-pH-Wert ($\text{pH} > 1,4$), unterstützt durch den hydrolysebedingten pH-Anstieg, nimmt die Kollektormenge nahezu linear mit dem pH-Wert zu. Bemerkenswert ist hier die

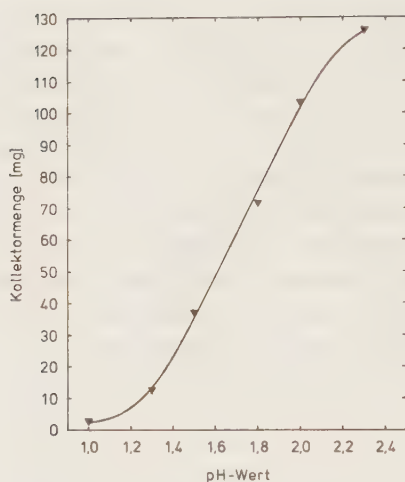


Abb. 36:
Abhängigkeit der gefällten
Eisenmenge vom pH-Wert der
Probenlösung
(10g Fe^{2+} , 300ml, 200mg NaBH_4)

große Empfindlichkeit der Reaktion. Die leichte Abnahme der Kollektormenge im Bereich höherer Fällungs-pH-Werte ($\text{pH} > 2$) ist den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen an Cobalt (Kap.4.7.1.1, Abb. 29) und Nickel (Kap.4.6.1.1, Abb. 20) vergleichbar. Oberhalb von pH 2 wird die säurekatalysierte Hydrolyse zwar zurückgedrängt, allerdings beginnt auf Fällungsmittelzusatz bereits in merklichem Umfang die Hydroxid-Bildung.

Das Anreicherungsverhalten von Elementspuren in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde an entsprechend angesäuerten FeCl_2 -Lösungen folgender Dotierung überprüft:

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	In
Zusatz [μg]	80	100	300	100	100	80	400

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	100	80	100	1000	400	400

Die erzielten Anreicherungsausbeuten (109) sind in Abb. 37 dargestellt. Von den dotierten Spuren werden in der Reihenfolge ihrer Standardpotentiale die edelsten Elemente einschließlich des Bleis unabhängig vom pH-Wert quantitativ ($R_s \geq 95\%$) angereichert. Dagegen zeigt sich bei Cd, In und Tl - wie auch in vorausgegangenen Untersuchungen - ein steiler Anstieg der Anreicherungsausbeuten mit dem Fällungs-pH-Wert. Die Ausbeute nimmt für Sn anfangs allerdings nur geringfügig zu; erst mit Erhöhung des pH-Wertes auf pH 2,3 wird ein akzeptables Ergebnis erhalten. Auch hier bestätigen sich Literaturangaben (66) sowie Ergebnisse an anderen Matrices, nach denen mit ansteigendem pH-Wert die Metallabscheidung gegenüber der Stannanbildung zunimmt.

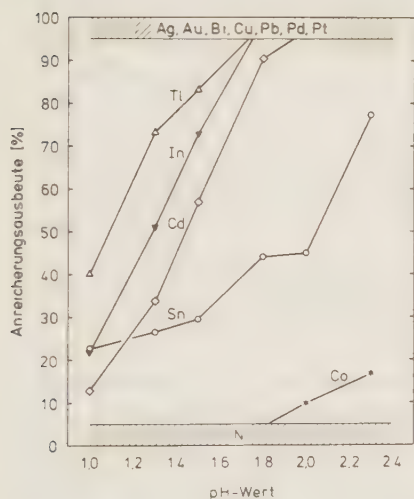


Abb. 37:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom pH-Wert
(10g Fe^{2+} , 300ml, 200mg $NaBH_4$)

Hinsichtlich der vermuteten Borid-Bildung sind die Ergebnisse für Co und Ni zunächst enttäuschend: Ni gelangt unabhängig vom Fällungs-pH-Wert allenfalls mit Ausbeuten $< 5\%$ in das Spurenkonzentrat; dieses anfangs auch für Cobalt geltende Resultat verbessert sich bei pH-Werten $> 1,8$ geringfügig. Paralleluntersuchungen an Eisen, Cobalt und Nickel als Matrix zeigten, daß bei vergleichbarem Fällungsverhalten die Anreicherung dieser Elemente als Spuren von den jeweiligen aktuellen Konzentrationen bestimmt wird, wobei das in höchster Konzentration vorhandene Element bei der Fällung erwartungsgemäß bevorzugt wird.

Die Zunahme der Anreicherungsausbeuten mit ansteigendem pH-Wert ist vorwiegend auf die entsprechend erhöhte, für die Reduktion zur Verfügung stehende NaBH_4 -Menge sowie auf die damit zusammenhängende Fällung einer größeren Kollektormenge zurückzuführen.

4.9.1.2 Einfluß des NaBH_4 -Zusatzes auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

In Ergänzung früherer Untersuchungen zum Anioneneinfluß auf Kollektorfällungen wurde das Fällungsverhalten des Eisens sowohl aus FeCl_2 - als auch aus Eisen(II)-gluconat-Lösung einschließlich der Spurenanreicherung aus dieser letzteren Verbindung überprüft. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich zunächst auf Fällungen aus FeCl_2 -Lösungen.

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 35,6g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Fe}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 1,8
NaBH_4 -Zusatz	: 100-600mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Fe-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die mit ansteigenden NaBH_4 -Zusätzen aus undotierten salzsauren Lösungen gefällten Kollektor-(Eisen-)mengen (109) zeigt Abb. 38.

In Übereinstimmung mit gleichartigen Untersuchungen an anderen Matrices, jedoch mit Ausnahme von Cobalt (Abb. 31), steigt auch die abgeschiedene Eisenmenge linear mit dem Reagenzzusatz an ($r = 0,9992$). Ungewöhnlich hoch im Vergleich zu dem im Reaktionsverhalten ähnlichen Nickel (Abb. 22) ist jedoch die vor Beginn der Fällung hydrolytisch zersetzte NaBH_4 -Menge von 77,2mg. Diesen Wert findet man bei einem gegenüber Nickel (pH 1,5) sogar erhöhten Fällungs-pH-Wert von 1,8. Das deutet darauf hin, daß das Reduktionsvermögen von NaBH_4 bei dem eingestellten pH-Wert zunächst noch nicht ausreicht, um Eisen auszufällen. Dies gelingt erst mit ansteigender Konzentration des hy-

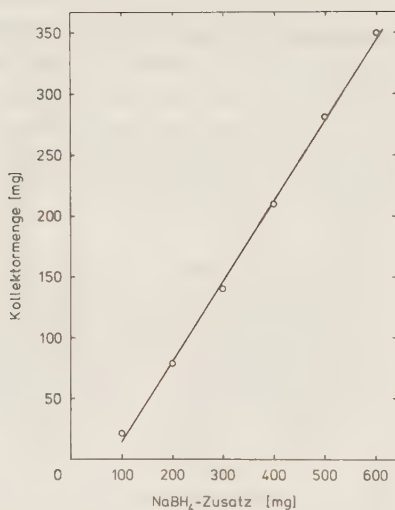


Abb. 38:
Abhängigkeit der gefällten Eisen-
menge vom NaBH₄-Zusatz
(10g Fe²⁺, 300ml, pH 1,8)

drolytisch gebildeten basischen Metaborat-Ions. Andererseits ist auch hier zur Metallabscheidung eine erhebliche Reaktionsüberspannung zu überwinden (3).

Nach Änderung der angegebenen Arbeitsparameter hinsichtlich pH-Wert und Salzeinwaage wurde der Einfluß von Elementspuren auf die Kollektorfällung bei pH 2,25 an dotierten bzw. undotierten FeSO₄-Lösungen überprüft. Die mit NaBH₄-Zusätzen zwischen 100 und 400mg aus dotierten Lösungen gefällten Kollektormengen überschreiten die aus undotierten Lösungen gefällten um mehr als 10% (110). Spurenspezifische Einflüsse wurden nicht untersucht.

Völlig andere Arbeitsbedingungen erfordert die reduktive Fällung des Eisens aus Lösungen von Fe(II)-gluconat. Das Reduktionsverhalten des Eisens wird hier weitgehend durch das Gluconat-Anion bestimmt: Um überhaupt einen Kollektorniederschlag zu erhalten, muß die Salzeinwaage auf eine 5g Fe²⁺ entsprechende Menge verringert werden. Zur Erhöhung des Reduktionsvermögens muß außerdem bei einem gegenüber FeCl₂ höheren pH-Wert gefällt werden und zwar bei dem "Eigen-pH-Wert" der Lösungen von pH 4,6. Die Reduktion erfordert eine wesentlich größere NaBH₄-Menge, die zudem statt wie bisher als Lösung in

0,01M NaOH in 0,1M NaOH gelöst und in höherer Konzentration (5%ig) zugesetzt wird. Mit Erhöhung der NaOH-Konzentration soll gleichzeitig auch der NaBH_4 -Verbrauch und damit die Blindwertbelastung der Probenlösungen eingeschränkt werden. Selbst unter diesen geänderten Bedingungen entsteht bei der Fällung noch eine heftige Gasentwicklung. Für die Untersuchungen an Fe(II)-gluconat gelten die nachfolgenden Parameter.

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 43,2g $\text{FeC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \hat{=} 5,0\text{g Fe}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 4,6
NaBH_4 -Zusatz	: 500-1250mg (5%ige Lösung in 0,1M NaOH)
Fe-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Die aus undotierten Fe(II)-gluconat -lösungen gefällten Kollektor-(Eisen-)mengen (110) sind der nachfolgenden Abb. 39 zu entnehmen.

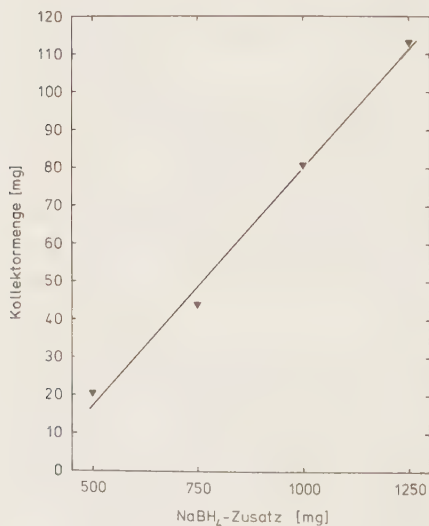


Abb. 39:
Abhängigkeit der ausgefällten Eisenmenge vom NaBH_4 -Zusatz (5g Fe^{2+} als Gluconat, 300ml, pH 4,6)

Ungeachtet der bevorzugten Reduktion des Gluconat-Anions folgt die abgeschiedene Kollektormenge auch hier einer linearen Abhängigkeit

($r = 0,9962$) vom Reagenzzusatz. Die bereits vor Fällungsbeginn umgesetzte NaBH_4 -Menge beträgt etwa 360mg. Spurenzusätze erhöhen - wie bei FeSO_4 - die Kollektormengen um etwa 25%, wobei die Werte jedoch stark streuen.

Unter vergleichbaren Bedingungen fallen durch den Zusatz von 250mg NaBH_4 aus undotierten Lösungen FeSO_4 etwa 148mg Fe, aus Fe(II)-gluconat dagegen nur etwa 12mg Fe (5,0g Fe^{2+} , 300ml, pH 3,5) (110).

Das Anreicherungsverhalten von Elementspuren wurde zunächst an dotierten FeCl_2 -Lösungen überprüft, wobei die eingangs aufgeführten Arbeitsparameter gelten. Der NaBH_4 -Zusatz wurde auf max. 400mg begrenzt, was für die Fällung von etwa 200mg Fe ausreicht. Die Dotierung der FeCl_2 -Lösungen sind der nachfolgenden Aufstellung zu entnehmen.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	In
Zusatz [μg]	80	100	300	80	80	80	400

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	80	80	100	1000	4000	400

Die Untersuchungsergebnisse (109) bestätigen nur teilweise die Resultate, die unter vergleichbaren Bedingungen bei Überprüfung der pH-Abhängigkeit erhalten wurden: Erwartungsgemäß werden Spuren von Ag, Bi, Cu, Pb und Pd schon mit geringen, Spuren von Au erst mit höheren NaBH_4 -Zusätzen quantitativ angereichert. Die Anreicherungs- ausbeuten für Cd, In, Sn und Tl liegen dagegen mit stark streuenden Werten bei max. 60%; Pt wird zu $\geq 80\%$ wiedergefunden. Eine Abhängigkeit vom Fällungsmittelzusatz wurde hier nicht festgestellt. Die Ursache für diese Streuungen konnte nicht ermittelt werden. Wie schon bei den Versuchen in Kap.4.9.1.1 (Abb. 37) ist der Anreicherungs-

folg für Co und Ni gering. Die Wiederfindungsrate für Co steigt mit dem NaBH_4 -Zusatz nur auf etwa 11%, Ni wird im gesamten Untersuchungsbereich allenfalls zu < 5% angereichert.

Für die Spurenanreicherung aus Fe(II)-gluconat (110) wurden unter den angegebenen Arbeitsparametern hergestellte Lösungen mit folgenden Elementmengen dotiert.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	In
Zusatz [μg]	50	50	100	50	100	100	200

Element	Mn	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	100	100	50	50	300	400	100

Unter Berücksichtigung der auf NaBH_4 -Zusatz stark überwiegenden Reduktion des Gluconat-Anions entspricht das Anreicherungsverhalten der Elementspuren den Erwartungen: Lediglich Ag und Au werden zu > 90% angereichert, während die übrigen der dotierten Elemente unabhängig von NaBH_4 -Zusatz mit stark streuenden Ausbeuten zu < 50% im Spurenkonzentrat wiedergefunden werden. Offensichtlich wird der Reaktionsablauf so stark von der Reduktion des Gluconats bestimmt, daß eine reproduzierbare Spurenanreicherung nicht möglich ist, obwohl der Kollektor in seiner Menge proportional zum NaBH_4 -Zusatz abge-
schieden wird (Abb. 39).

4.9.1.3 Einfluß des Fällungsvolumens auf Kollektorfällung und Anreicherungsausbeuten

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 35,6g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Fe}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 50-500ml
Acidität	: pH 1,8
NaBH_4 -Zusatz	: 200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Fe-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Wie Abb. 40 zeigt, nimmt die aus undotierten FeCl_2 -Lösungen gefällte Kollektor-(Eisen-)menge (109) mit Verringerung der Salzkonzentration bei Volumenvergrößerung rasch ab.

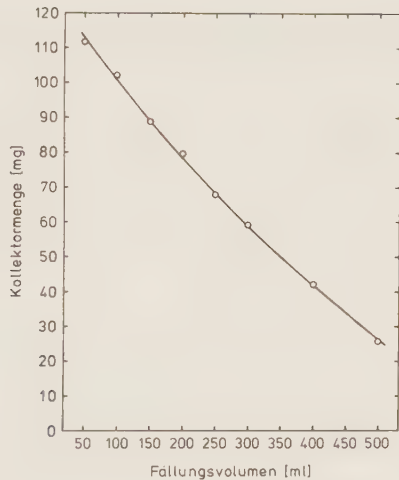


Abb. 40:
Abhängigkeit der gefällten Eisen-
menge vom Fällungsvolumen
(10g Fe^{2+} , 200mg NaBH_4 , pH 1,8)

Nach den Ergebnissen von Parallelversuchen beeinflusst auch die Konzentration der Reagenzlösung die mit gleichem NaBH_4 -Zusatz abzuschheidenden Kollektormengen: So bewirkt die Zugabe von NaBH_4 als 4%ige Lösung gegenüber der üblichen 2%igen Lösung jeweils eine Zunahme der Kollektormenge um etwa 10% (109). Vermutlich ist der hydrolysebedingte pH-Anstieg auf Zusatz höher konzentrierter NaBH_4 -

Lösungen besonders im Bereich der Eintropfstelle so verstärkt, daß in Übereinstimmung mit Abb. 36 die Kollektorfällung zunimmt.

Das Reduktionsverhalten von Fe(II)-gluconat und die Anreicherung der Elementspuren wird auch in der folgenden Versuchsreihe vom Anion des Eisensalzes geprägt.

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 43,2g $\text{FeC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \hat{=} 5,0\text{g Fe}^{2+}$
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 100-400ml
Acidität	: pH 4,6
NaBH_4 -Zusatz	: 1250mg (5%ige Lösung in 0,1M NaOH)
Fe-Bestimmung	: Arbeitsvorschrift (108)
Spurenbestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Mit zunehmendem Fällungsvolumen nehmen zwar auch hier die aus undotierten Lösungen gefällten Kollektor-(Eisen-)mengen von etwa 180mg auf etwa 100mg ab (110); zusätzlich zu den bisher beschriebenen Einflüssen beeinträchtigt beim Eisen(II)-gluconat auch die Rate der Reagenzzugabe die Niederschlagsbildung. So entsteht eine Fällung nur dann, wenn die NaBH_4 -Lösung rasch und in gleichmäßigem Fluß zugegeben wird. Vermutlich wird das Gluconat dabei im Bereich der Eintropfstelle so weit reduziert, daß anschließend auch das Eisen reduktiv ausgefällt werden kann.

Bei Anwesenheit von Elementspuren entsprechend der folgenden Tabelle vergrößern sich die Kollektormengen um etwa 30% (110). Dies wurde für FeSO_4 und Fe(II)-gluconat auch bei den in Kap.4.9.1.2 beschriebenen Untersuchungen gefunden. Das Anreicherungsverhalten von Elementspuren wurde zunächst an dotierten FeCl_2 -Lösungen unter den obengenannten Parametern untersucht.

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	In
Zusatz [μg]	80	100	300	80	80	80	400

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	80	80	100	1000	4000	400

Die erzielten Anreicherungsausbeuten (109) sind in Abb. 41 dargestellt.

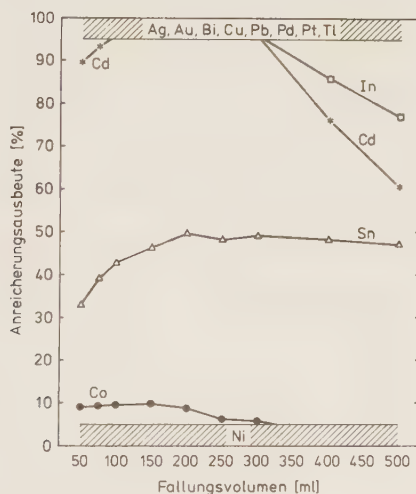


Abb. 41:
Abhängigkeit der Anreicherungs-
ausbeuten vom Fällungsvolumen
(10g Fe^{2+} als FeCl_2 , 200mg NaBH_4 ,
pH 1,8)

Ag, Au, Bi, Cu, Pb, Pd, Pt und Tl werden unabhängig vom Fällungsvolumen quantitativ angereichert ($R_s > 95\%$). Cd wird im Bereich von 100 bis 300ml vollständig wiedergefunden. In vom Beginn des Untersuchungsbereiches bis zu 300ml. Die Abnahme der Anreicherungsausbeuten für Cd und In bei Volumina $> 300\text{ml}$ beruht vermutlich auf dem bei Volumenzunahme geringeren reaktionsbedingten pH-Anstieg. Aus Kap. 4.9.1.1 (Abb. 37) ist die starke pH-Abhängigkeit der Anreicherungs-

ausbeuten dieser Elemente zwar bekannt, da Cd und In aber elektro-positiver sind als die Matrix, entspricht deren Anreicherungsverhalten ungeachtet der "Fe-Borid"-Bildung nicht ganz den Erwartungen.

Ungewöhnlich verhält sich Sn: Obwohl die eine Anreicherung positiv beeinflussenden Parameter wie Kollektormenge und pH-Wert mit der Volumenvergrößerung abnehmen, steigt die Anreicherungsausbeute zunächst an und nimmt bei Volumina $\geq 300\text{ml}$ wieder geringfügig ab. Eine Deutung der komplizierten Vorgänge ist schwierig, zumal beim Zinn auch die Mitfällung von Hydrolyseprodukten möglich ist, die an der Eintropfstelle der NaBH_4 -Lösung gebildet werden.

Von den "Boride" bildenden Spurenelementen werden Nickel, unabhängig vom Fällungsvolumen, allenfalls zu $< 5\%$ und Cobalt mit Ausbeuten $< 9\%$ angereichert. Dieses früher auch bei anderen Spuren/Matrix-Kombinationen der drei Elemente beobachtete Verhalten wird auch hier auf die hohen Konzentrationsunterschiede zwischen Spuren und Matrix zurückgeführt.

Zur Überprüfung des Anreicherungsverhaltens von Elementspuren aus Fe(II)-gluconat wurden unter den angegebenen Parametern folgende Dotierungen gewählt:

Spurenzusätze:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	In
Zusatz [μg]	50	50	100	50	100	100	200

Element	Mn	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
Zusatz [μg]	100	100	50	50	300	400	100

Wie bereits in Kap.4.9.1.2 beschrieben wurde, bestimmt auch hier, und zwar weitgehend unabhängig von den eingestellten Parametern,

vor allem die Gluconat-Reduktion, weniger die gleichzeitige reduktive Fällung von Spuren und Matrix die Höhe und die Streuung der Anreicherungsausbeuten (110). Eine Differenzierung des Anreicherungsverhaltens der dotierten Elementspuren bei Volumenänderung ist daher kaum möglich: Beispielsweise werden von den erwartungsgemäß anzureichernden Elementen Ag, Au, Bi, Cu, Pb, Pd und Pt lediglich Ag und Au mit streuenden Ausbeuten $\geq 85\%$ wiedergefunden. Die Ausbeuten für Bi, Cu und Pt schwanken im Bereich von 40-60%; sie liegen für Pd mit dem Volumen ansteigend zwischen 60 und 90%.

4.9.1.4 Einfluß der Kollektormenge auf die Spurensignale

Die Abhängigkeit der AAS-Signale von Lösungen mit konstanten Spurenkonzentrationen aber unterschiedlichen Matrixgehalten (0-100 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Fe) wurde für jedes Element in getrennten Meßreihen an Spurenkonzentraten überprüft.

Spurengehalte:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Co	Cu	In
c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	5	10	30	8	8	8	80

Element	Ni	Pb	Pd	Pt	Sn	Tl
c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	8	8	10	100	400	40

Die Probenvorbereitung entspricht der Arbeitsvorschrift Kap.4.9.2.1, angefangen mit dem "Lösen des Kollektors". Parallel dazu wurden matrixfreie Spurenvergleichslösungen erstellt.

Die durch AAS erhaltenen Ergebnisse (109) sind für die Mehrzahl der dotierten Elemente weitgehend übereinstimmend. Daher sind von diesen Meßreihen nur einige stellvertretend in Abb. 42 dargestellt.

Die Diagramme zeigen die für physikalische Interferenzen charakteristische annähernd lineare Abnahme der Signalintensität mit Zunahme der Matrixkonzentration (Abb. 42). Ausnahmen sind die Elemente In, Pb und Tl: Schon geringe Matrixgehalte bewirken eine starke Abnahme der Signalthöhe; sie beträgt bei $10\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Fe, entsprechend der bei quantitativer Anreicherung zu fällenden Kollektormenge von etwa 100mg Fe, für Tl und Pb etwa 20%, für In etwa 30%. Bei einem Matrixgehalt von $100\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Fe verringern sich die Signalthöhen aller dotierten Spuren gegenüber denen aus matrixfreien Lösungen um 40-60%.

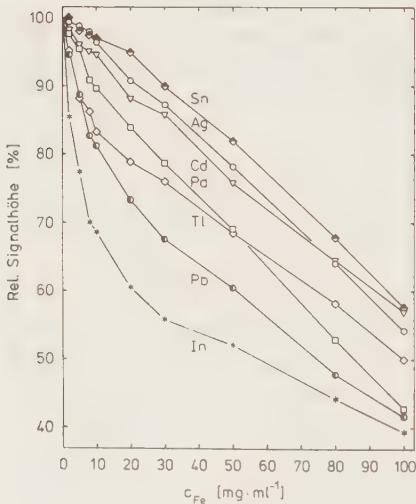


Abb. 42:
Abhängigkeit der Signalthöhen
konstanter Spurengehalte vom
Fe-Gehalt der Probenlösung

Die Signale des Platins sind gegenüber denen aus matrixfreien Lösungen erhöht, sie streuen aber stark. Frühere Untersuchungen zeigten jedoch, daß diese Störung der Pt-Bestimmung durch Verwendung der heißeren $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme weitgehend eliminiert wird.

Die Signalbeeinflussung ansteigender Spurengehalte bei konstant gehaltener Matrix wurde in den nachfolgenden Konzentrationsbereichen überprüft.

Untersuchter Spurenbereich:

Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Element	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
Ag	0,1 - 10	Ni	0,4 - 20
Au	0,3 - 20	Pb	0,1 - 15
Bi	0,5 - 40	Pd	0,5 - 20
Cd	0,4 - 10	Pt	1,0 - 200
Co	0,4 - 20	Sn	4,0 - 400
Cu	0,3 - 20	Tl	0,4 - 50
In	1,0 - 80		

Nach Dotierung der bei pH 1,8 mit 200mg NaBH_4 gefällten Kollektoren entspricht die weitere Probenvorbereitung der Arbeitsvorschrift Kap. 4.9.2.1, angefangen mit dem "Lösen des Kollektors"; parallel dazu wurden matrixfreie Spurenvergleichslösungen erstellt.

Die Analysen (109) ergaben, daß die durch den Matrixgehalt von etwa $7,5\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ verursachte Signaldepression vom Spurengehalt unabhängig ist. Dies gilt allerdings nicht für die AAS-Bestimmung geringer Bi- und Pb-Gehalte. Abb. 43 zeigt - analog zur Bestimmung dieser Elemente in Gegenwart der Matrix Nickel (Kap.4.6.1.4, Abb. 26) - die mit ansteigendem Spurengehalt abnehmende Signaldepression, die erst bei Spurenkonzentrationen $> 5\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ jeweils konstante Werte von etwa 5% für Bi bzw. von etwa 15% für Pb erreicht. Vermutlich ist auch hier eine Überkompensation des unspezifischen Untergrundes die Ursache (vgl. Kap.4.6.1.4).

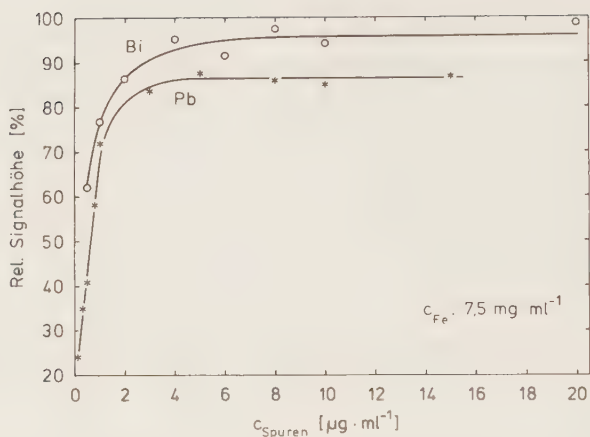


Abb. 43: Abhängigkeit der relativen Signalhöhen ansteigender Spurengehalte von Bismut und Blei bei konstantem Matrixgehalt der Probenlösung

Bei der Pt-Bestimmung bestätigt sich die bereits erwähnte matrixbedingte Zunahme der Signalintensität (Abb. 44).

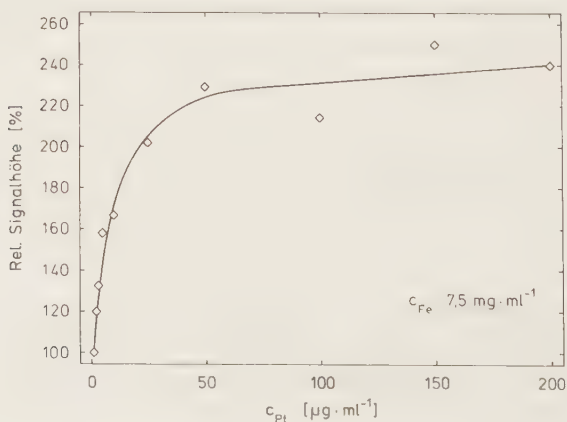


Abb. 44: Abhängigkeit der relativen Signalhöhen ansteigender Pt-Gehalte bei konstantem Matrixgehalt der Spurenkonzentrate

Der aus den Steigungen der Eichgeraden matrixhaltiger ($c_{\text{Fe}}: 7,5\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) und matrixfreier Lösungen abgestufter Spurengehalte bestimmte Empfindlichkeitsverlust beträgt für Ag, Bi, Cd, Pd und Sn $\leq 10\%$, für Cu und Pb etwa 13%, für Co und Tl etwa 16%, für Au etwa 20%, für Ni etwa 24% und für In etwa 37%. Bei Pt nimmt die Empfindlichkeit auf etwa 150% der ungestörten Signale zu (109).

4.9.2 Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Ag, Au, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Pd, Pt, Sn und Tl aus Eisen-Metall

Die Anwendung des Analysenverfahrens ist auf die Matrix Fe^{2+} beschränkt; eine partielle reduktive Fällung aus Lösungen, die Fe^{3+} in höherer Konzentration enthalten, ist bei einem die Hydroxidbildung ausschließenden pH-Wert nicht möglich. Bei Fällungsversuchen mit Fe^{3+} - vorgegeben als $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - wurde unter den Analysenbedingungen erst bei $< 1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ ein Niederschlag erhalten. Wie am Beispiel des Gluconat-Anions ferner gezeigt wurde, dürfen bei der reduktiven Fällung Anionen, die gegenüber der Matrix elektrochemisch edler sind, nicht vorhanden sein. Geeignete Fällungsvoraussetzungen für Proben aus metallischem Eisen erhält man daher ausschließlich nach Auflösen in Salzsäure. Die Spurenanreicherung erfaßt dann (mit Ausnahme von Co und Ni) die gegenüber Eisen elektrochemisch edleren Elemente sowie - aufgrund der bereits diskutierten "Borid"-Bildung - auch die unedleren Spuren In und Tl quantitativ ($R_s \geq 95\%$).

4.9.2.1 Arbeitsvorschrift

10,0g Eisen-Metall werden im 400ml-Becherglas unter leichtem Erwärmen in 70ml 20%iger Salzsäure gelöst. Um eine Oxidation des Eisens möglichst zu vermeiden, wird die überschüssige Säure anschließend durch stärkeres Erhitzen der Lösung bis zum Sieden zunächst rasch, beim

Einsetzen der Kristallisation dann schonend abgeraucht und zwar so weit, daß der noch feuchte warme Kristallbrei beim Abkühlen sofort erstarrt. Nach dem Lösen des erkalteten Kristallrückstandes in 300ml Wasser wird der Fällungs-pH-Wert - falls erforderlich - durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bzw. mit festem, pulverisiertem Natriumhydrogencarbonat mit Hilfe eines pH-Meters auf pH 1,8 eingestellt (siehe Anmerkung Kap.4.2.2.1). Anschließend werden unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s 10,0ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) zugesetzt. Der ausfallende Niederschlag wird unter Verwendung einer zerlegbaren Hahn'schen Nutsche aus Glas sofort über ein Cellulosenitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit je 10-15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5,0ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) gegeben. Unter leichtem Erwärmen lösen sich Filter und Niederschlag auf. Das überschüssige Brom wird durch Einengen dieser Lösung bis zu einem Volumen von etwa 2ml verdampft. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird anschließend in einen 10ml-Meßkolben überführt. Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgespült und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit 20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ - bzw. $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme) bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwenden von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert. Die weitere Probenbehandlung entspricht der Vorschrift.

4.9.2.2 Statistische Daten des Analysenverfahrens

Die folgenden Angaben basieren jeweils auf der Auswertung der Analyseenergebnisse eines Kollektivs von $N = 10$ Proben (109).

a) Präzision der Kollektorfällung

Die Präzision der Kollektorfällung wurde nach einer der Arbeitsvorschrift Kap.4.9.2.1 entsprechenden Probenvorbereitung für Fe-Metall ohne instrumentelle pH-Einstellung überprüft.

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Fe-Metall
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.9.2.1)
Fe-Bestimmung	:	Arbeitsvorschrift (108)

Auswertung:

Kollektormenge	:	$\bar{x}$ = 116,7mg Fe
Standardabweichung	:	s = 8,03mg
Rel. Standardabweichung	:	s_r = 6,9%

b) Präzision des Fällungs-pH-WertesArbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Fe-Metall
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.9.2.1)

Auswertung:

pH-Wert der Probenlösung	:	$\bar{x}$ = pH 1,57
Standardabweichung	:	s = 0,095
Rel. Standardabweichung	:	s_r = 6,1%

Die Präzision der lediglich durch Eindampfen der Probenlösung eingestellten Fällungs-pH-Werte ist zwar zufriedenstellend, der Mittelwert dieser Meßreihe liegt jedoch deutlich unter dem für eine quantitative Anreicherung aller angegebenen Elementspuren erforderlichen pH-Wert. Aufgrund der starken pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Cd, In, Sn und Tl (Abb. 37) empfiehlt sich daher die instrumentelle Kontrolle und gegebenenfalls eine exakte Einstellung des Fällungs-pH-Wertes.

c) Präzision der Anreicherungsausbeuten

Ausgehend von Fe-Metall wurde der Fällungs-pH-Wert in den beiden nachfolgenden Meßreihen lediglich durch Eindampfen der dotierten Probenlösungen eingestellt.

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	10,0g Fe-Metall
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.9.2.1)
Fällungsvolumen	:	300ml
NaBH ₄ -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Auswertung (konstant dotierte Spurengehalte):

Element	Spuren- zusatz [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute R_s [%]	Rel. Standardab- weichung (N=10) s_r [%]
Ag	0,5	≥ 95	4,6
Au	1,0	≥ 95	4,3
Bi	5,0	≥ 95	2,0
Cd	1,0	> 90	4,1
Cu	1,0	≥ 95	3,1
In	8,0	> 90	7,1
Pb	1,0	≥ 95	6,1
Pd	2,0	≥ 95	1,2
Sn	60,0	> 55	6,2
Tl	4,0	≥ 95	2,2

Auswertung (ansteigend dotierte Spurengehalte):

Element	Eichumfang [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Anreicherungs- ausbeute	Rel. Standardab- weichung (N=10)
		R_s [%]	s_r [%]
Ag	0,1 - 10,0	≥ 95	2,0
Bi	0,5 - 40,0	≥ 95	3,1
Cd	0,4 - 20,0	> 85	6,1
Cu	0,3 - 20,0	≥ 95	2,3
In	1,0 - 80,0	> 70	19,7
Pb	0,1 - 15,0	≥ 95	2,5
Pd	0,5 - 20,0	≥ 95	3,8
Sn	4,0 - 400,0	> 80	10,3
Tl	0,4 - 50,0	≥ 95	3,3

Werte für Pt und Au wurden wegen der erheblichen Störungen bei der Analyse dieser Spurenkonzentrate in den Tabellen nicht berücksichtigt.

Für die aufgeführten Elemente bestätigen sich jedoch die schon unter vergleichbaren Bedingungen bei der Optimierung der Arbeitsparameter erzielten Resultate. Dies gilt auch für die negativen Ergebnisse der nicht mehr berücksichtigten Elemente Co und Ni. Die Anreicherungsverluste bei Cd und In, sowie in gewissem Umfang auch die geringe Präzision der Anreicherungsausbeuten, deuten auf einen zu geringen Fällungs-pH-Wert hin. Auch hier wird also die Notwendigkeit einer nachträglichen instrumentellen pH-Kontrolle und -Einstellung deutlich. Wenig zufriedenstellend sind im Vergleich zu den Matrices Cobalt und Nickel die geringen Anreicherungsausbeuten für Sn; allerdings ist hier der wesentlich niedrigere Fällungs-pH-Wert und in gewissem Umfang die Unterschiedliche katalytische Wirkung der gefällten Niederschläge ("Boride") zu berücksichtigen.

d) Nachweisgrenzen (3s)

Unter Umgehen des Löseprozesses für Fe-Metall wurde zur Bestimmung der Nachweisgrenzen FeCl_2 eingesetzt (109).

Arbeitsparameter:

Einwaage	:	35,6g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \hat{=} 10,0\text{g Fe}^{2+}$
Probenvorbereitung	:	Arbeitsvorschrift (Kap.4.9.2.1)
Fällungsvolumen	:	300ml
Acidität	:	pH 1,8
NaBH_4 -Zusatz	:	200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)
Spurenbestimmung	:	AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

Auswertung:

Element	Ag	Au	Bi	Cd	Cu	In
$\underline{c} [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$	0,06	0,1	0,2	0,1	0,1	0,8

Element	Pb	Pd	Sn	Tl
$\underline{c} [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$	1,0	0,2	1,2	0,3

5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei den in der Literatur beschriebenen technischen bzw. präparativen Anwendungen von NaBH_4 zur Reduktion von Metallionen in wäßriger Lösung wird NaBH_4 überwiegend im Überschuß eingesetzt. Im Gegensatz dazu beruht die in dieser Arbeit entwickelte Kollektorfällung zur Spurenanreicherung durch partielle Reduktion der Matrix auf unterschüssigen Zusätzen von NaBH_4 . Grundsätzlich ist die Art der Fällungsprodukte, bei mehrphasigen Niederschlägen auch deren Anzahl, davon jedoch weitgehend unabhängig; dies gilt allerdings nicht für die Ausbeuten.

Bei der reduktiven Fällung von Bismut bzw. Blei erhält man dementsprechend stets einphasige rein metallische Niederschläge, die nach dem Abtrennen bei Luftzutritt an der Oberfläche rasch oxidieren. Aus Lösungen der Salze von Cu, Co, Fe und Ni wurden durch NaBH_4 -Zusatz dagegen stets mehrphasige Niederschläge gefällt, deren Zusammensetzung lediglich beim Kupfer mit dem Fällungsmittelzusatz variiert. Bei der analytisch-chemischen Anwendung der Fällungsreaktion wird die Kollektorfunktion des Niederschlages durch das besondere Fällungsverhalten dieser Elemente allerdings nicht beeinträchtigt. Vermutlich ist bei Fe, Co und Ni sogar eher das Gegenteil der Fall: Wegen der großen Überspannung gegenüber den reduktiv abgeschiedenen Metallen wird die Anreicherung mancher Spuren bei diesen Elementen offensichtlich erst mit Hilfe der auf NaBH_4 -Zusatz ausfallenden Produkte möglich. Darüber hinaus werden hier sogar, bedingt durch das vom Potential der Matrix unabhängige Fällungsverhalten, auch Elementspuren wie Cd, In und Tl quantitativ angereichert, deren Standardpotential niedriger ist als das der Matrix.

Untersuchungen zur Identifizierung der einzelnen Komponenten dieser Niederschläge wurden lediglich mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind zwar den Literaturangaben vergleichbar, im Hinblick auf eine Strukturaufklärung aber nicht in allen Fällen zufriedenstellend. Aufgrund der im allgemeinen geringen thermischen und chemischen Stabilität der Fällungsprodukte und der Morphologie der Niederschläge ist, wenn überhaupt, eine vollständige Analyse nur mit erheblichem präparativen und apparativen Aufwand möglich. Deshalb wurde

beispielsweise die "Bildung von Boriden" der Elemente Fe, Co und Ni, wie übrigens auch in der genannten Literatur, nur aus den analytisch ermittelten Massenverhältnissen der Elemente im Kollektor rechnerisch "nachgewiesen".

Abweichend von dem bisher diskutierten Fällungsverhalten entstehen bei der partiellen reduktiven Fällung von Cadmium und Zinn in vergleichsweise langsamen Reaktionsfolgen unterschiedliche Produkte von auch nach Literaturangaben nicht definierter Stöchiometrie. Dieser Fällungsverlauf sowie die Konsistenz und schwierige Handhabung der Fällungsprodukte sind, wie auch die Ergebnisse von Anreicherungsversuchen zeigen, keine geeigneten Voraussetzungen für eine exakte und reproduzierbare Spurenanreicherung. Zusätzlich nachteilig wirkt sich beim Cadmium bereits bei der Probenvorbereitung vor Einstellen des hier erforderlichen hohen Fällungs-pH-Wertes die merkliche Hydrolyseempfindlichkeit seiner Metallsalzlösungen aus. Grundsätzlich ist zwar die partielle reduktive Fällung auch von Cadmium und Zinn möglich, als Grundlage für leistungsfähige Anreicherungsverfahren ist sie hier jedoch nicht geeignet.

Die das Fällungsverhalten primär bestimmenden Parameter sind pH-Wert, NaBH_4 -Zusatz, Kollektormenge und Fällungsvolumen, wobei die angegebene Reihenfolge auch etwa die jeweilige Wirkung auf das Fällungs- und somit auf das Anreicherungsverhalten andeutet. Letzteres wiederum weist zudem mit abnehmendem Standardpotential der Matrix eine zunehmende matrixspezifische Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der genannten Fällungsparameter auf. Mit abnehmendem Standard-Potential der Matrix muß auch das in der Probenlösung vorhandene korrespondierende Anion berücksichtigt werden, da dies unter Umständen den Fällungsverlauf weitgehend bestimmen kann, wie für Nitrat bei Cobalt und Nickel oder Gluconat bei Eisen gezeigt werden konnte. Dies bedingt jedoch für die Anwendung des Verfahrens hier keinerlei Einschränkung: Die diesbezüglich untersuchten Probenmaterialien lösen sich genügend gut in Salzsäure, deren Menge und Konzentration dabei gleich so gewählt wurde, daß nach dem Einstellen des Fällungsvolumens der optimale Fällungs-pH-Wert praktisch erreicht ist. Die Matrix Eisen unterliegt, auch im Hinblick auf den Reagenzienverbrauch, der Einschränkung, daß sie zur Fällung als Fe^{2+} vorliegen sollte.

Die Anpassung der das Fällungsverhalten bestimmenden Parameter ist überraschenderweise bei der Analyse von Silber zunächst von untergeordneter Bedeutung: Präparative Schwierigkeiten, den platinmetallhaltigen Kollektor in geringem Volumen vollständig zu lösen, ihn aber auch im Spurenkonzentrat in Lösung zu halten, sind hier neben den nicht zufriedenstellenden Anreicherungsausbeuten die hauptsächlichen Mängel. Wegen der begrenzten Menge an geeignetem Probenmaterial konnten die Ursachen dafür nicht eindeutig geklärt bzw. die Fällungsbedingungen optimiert werden. Die vorhandenen Untersuchungsergebnisse deuten aber darauf hin, daß - bezüglich des Anreicherungsverhaltens - in einigen Fällen die als Chlorokomplexe dotierten Platinmetallspuren nicht bzw. nur unvollständig reduktiv abgeschieden werden. Des weiteren ist in diesem Zusammenhang die auch aus der Literatur bekannte Problematik der durch Silber erheblich gestörten AAS-Bestimmung der Platinmetalle zu diskutieren.

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten, jeweils matrixspezifischen Parameter des Fällungsverhaltens wurden die Fällungsbedingungen für die Elemente Cu, Bi, Pb, Ni, Co und Fe dann stets so optimiert, daß, entsprechend der Aufgabenstellung, in wenigen einfachen Arbeitsgängen durch eine möglichst geringe Kollektormenge eine möglichst große Anzahl von Elementspuren quantitativ ($R_s > 95\%$) angereichert wird. Dies wird beispielsweise häufig bereits durch eine gezielte pH-Wert-Regulierung mit Hilfe des der reduktiven Fällung vorangehenden Löseprozesses erreicht. Die Werte für die Präzision der Kollektorfällung nach pH-Einstellung allein durch Eindampfen der Probenlösung unterscheiden sich z.B. nicht wesentlich von denen für die Fällung aus exakt pH-eingestellten Lösungen: Die relative Standardabweichung ist zwar etwas größer und nimmt erwartungsgemäß mit der Acidität der Probenlösung zu, sie beträgt maximal aber nur 0,04.

Mit der Spurenanreicherung durch partielle reduktive Fällung der Matrix stehen in der Handhabung einfache, wirtschaftliche und, wie die Prüfung an technischen und, soweit verfügbar, zertifiziertem Probenmaterial ergeben hat, leistungsfähige Verbundverfahren für die Analyse von Metallen und Verbindungen mit Cu, Bi, Pb, Ni, Co und Fe als Hauptbestandteilen zur Verfügung. Diese Palette von Matrix-Ele-

menten kann, wie am Beispiel der Analyse von Zink durch Dotieren mit Bleisalz gezeigt wurde, generell nach Zusatz eines der oben genannten Elemente als Hilfsmatrix auf weitere Stoffe ausgedehnt werden. In diesem Fall erzielt man eine selektive Anreicherung der jeweils vom Potential der Hilfsmatrix abhängigen Elementspurengruppe. Dabei ist, wie die Analyse von Bleiglas zeigt, die Anwendung dieser Technik nicht auf metallische Probenmaterialien (Reinmetalle, Legierungen) beschränkt; entscheidend ist lediglich die Anwesenheit eines der als Kollektor fällbaren Elemente in der Probenlösung.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In systematischen Untersuchungen an unterschiedlichen Probenmaterialien wurde die Eignung der Methode der "partiellen reduktiven Fällung der Matrix mit NaBH_4 " zur Spurenanreicherung geprüft. Ziel der Arbeit war, geeignete Voraussetzungen für vollständige Analysenverfahren zu erarbeiten. Als sinnvoller Anwendungsbereich des Anreicherungsverfahrens wurden Proben mit den Matrixelementen Ag, Cu, Bi, Pb, Sn, Ni, Co, Cd und Fe erkundet.

1. Mit Ausnahme von Silber, das als metallische Probe eingesetzt wurde, wurde zunächst an Modell-Lösungen mit jeweils 10g Metall entsprechenden Salzeinwaagen unter Variation der Parameter pH-Wert, Fällungsvolumen und NaBH_4 -Zusatz für jedes der genannten Matrixelemente das Anreicherungsverhalten konstant dotierter Elementspuren überprüft, die danach ausgewählt wurden, daß ihr Standardpotential etwa dem der Matrix entspricht bzw. elektropositiver ist. Die Anzahl der dotierten Elementspuren nimmt demnach in der Reihenfolge der oben aufgeführten Matrixelemente zu. Erwartungsgemäß nehmen die Anreicherungsausbeuten mit der gefällten Kollektormenge zu, die ihrerseits wiederum eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert und vom NaBH_4 -Zusatz aufweist. Der Einfluß des Fällungsvolumens ist bei kleinen Volumina bedeutsam, im Rahmen analytisch sinnvoller Bedingungen jedoch vergleichsweise gering. Das Anreicherungsverhalten der elektrochemisch jeweils edlen Elementspuren zeichnet sich gegenüber dem der unedleren durch eine wesentlich geringere Abhängigkeit von den genannten, die Fällung bestimmenden Parametern aus.

2. Unter den für konstant dotierte Spurengehalte optimierten Arbeitsparametern wurde für die genannten Matrices anschließend das Anreicherungsverhalten der jeweiligen Elementspuren mit einem sinnvollen Kalibrierumfang entsprechend ansteigend dotierten Gehalten überprüft. Danach sind die Wiederfindungsraten stets unabhängig vom Spurengehalt und im allgemeinen $> 95\%$.

3. Wegen der katalytischen Aktivität von mit NaBH_4 aus Metallsalzlösungen gefällten Niederschlägen wurde jeweils der Einfluß von Art und Gehalt der Elementspuren auf die Kollektorfällung untersucht; hervorzuheben ist hier besonders die von Platinmetallen hinsichtlich des Aus-

sehens und der Menge beeinflusste Abscheidung des Kollektors aus Kupfersalzlösungen.

4. Mit abnehmendem Standardpotential der Matrix beeinflusst auch das Standardpotential des in der Metallsalzlösung vorhandenen Anions merklich den Reaktionsablauf und den Erfolg der reduktiven Fällung. Unter Berücksichtigung des Löseprozesses für das zu analysierende Material wurde daher die Kollektorfällung in Abhängigkeit vom Anion der zu erwartenden Salze des Matrixelementes untersucht. Von besonderer Bedeutung ist der Anioneneinfluß bei der Fällung aus Lösungen von Eisen-, Cobalt- und Nickelsalzen. Beispielsweise werden aus Lösungen der Sulfate bzw. Chloride von Cobalt und Nickel bei Variation der Fällungsparameter stets etwa vergleichbare Ergebnisse erzielt; aus Lösungen der entsprechenden Nitrate, dessen Potential etwa dem des Matrixelementes vergleichbar ist, fällt der Kollektor nur zögernd und in wesentlich geringeren, schlecht reproduzierbaren Mengen mit entsprechenden Auswirkungen auf die Anreicherungsausbeuten. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch beim Vergleich der Fällungen aus Lösungen von FeSO_4 bzw. FeCl_2 und Fe(II)-gluconat .

5. Zur korrekten Auswertung der durch Flammen-AAS erhaltenen Ergebnisse wurde jeweils der Einfluß der zu erwartenden Kollektormenge auf die AAS-Signale der Elementspurengehalte untersucht. Dies gilt auch für Matrix/Spuren-Wechselwirkungen bei ansteigenden Matrixgehalten in Lösungen mit konstanten Spurengehalten. Matrixbedingte Wechselwirkungen, hervorgerufen durch die Viskositätsunterschiede matrixhaltiger und matrixfreier Spurenkonzentrate, verursachen Signaldepressionen; sie betragen unabhängig vom Spurengehalt unter Analysenbedingungen maximal etwa 15%. Ausnahmen sind die Elemente Cobalt und Nickel, die bei der AAS-Bestimmung einiger Elementspuren eine scheinbar vom Spurengehalt abhängige Signaldepression verursachen. Vermutliche Ursache ist die hier fehlerhafte Untergrundkompensation. Als spurenspezifische Matrix/Spuren-Wechselwirkung ist die Störung der AAS-Bestimmung von Platin zu nennen.

6. Nach geeignetem Auflösen der zu analysierenden Metalle wurden die an Metallsalzlösungen optimierten Parameter überprüft. Auf diesen Ergebnissen basiert die jeweils angegebene Arbeitsvorschrift für Cu, Bi,

Pb, Ni, Co und Fe, die ihrerseits die Grundlage des vollständigen Analysenverfahrens ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Ag, Sn und Cd lieferten keine geeigneten Voraussetzungen für ein Anreicherungsverfahren. Die Arbeitsvorschriften wurden an metallischen Proben, bei Verfügbarkeit an zertifiziertem Probenmaterial, erprobt. Der Anwendungsbereich der untersuchten Anreicherungstechnik beschränkt sich jedoch nicht auf die genannten Reinelemente; wie die Analysenergebnisse zeigen, ist das Verfahren nach entsprechender Modifizierung der Arbeitsvorschrift auch auf Mehrstoffsysteme (Bleiglas, Kupferstein) anwendbar, vorausgesetzt, eines der obengenannten Elemente ist als Hauptbestandteil im Probenmaterial enthalten oder wird der Probenlösung vor der Fällung als Hilfskollektor zugesetzt. Nachfolgend sind die in Form metallischen Probenmaterials unter Anwendung der zugehörigen Arbeitsvorschrift untersuchten Matrices und die daraus quantitativ angereicherten Elementspuren ($R_s > 95\%$) aufgeführt.

Matrix	Elementspuren
Cu	Ag, Au, Pd, (Pt)
Bi	Ag, Au, Pd, Pt
Pb	Ag, Au, Pd, Pt, Cu, Bi
Ni	Ag, Au, Pd, Pt, Cu, Bi, Pb, In, Sn, Tl, Cd
Co	Ag, Au, Pd, Pt, Cu, Bi, Pb, In, Sn, Tl, Cd
Fe	Ag, Au, Pd, Pt, Cu, Bi, Pb, In, Sn, Tl, Cd

7. Neben der Optimierung und Nutzung der Kollektorfällung wurde jeweils auch der Kollektorniederschlag analysiert und entsprechend den im Rahmen dieser Arbeit bestehenden Möglichkeiten identifiziert. Danach sind Aussagen zum Fällungsmechanismus bzw. zum Reaktionsverhalten der verschiedenen Metallionen gegenüber NaBH_4 möglich. Je nach Art des Fällungsproduktes ist der Anwendungsbereich bezüglich der anzureichernden Spuren erweiterungsfähig; Beispiele hierfür sind die Borid-bildenden Matrixelemente Eisen, Cobalt und Nickel. Mit der Identifizierung des Kollektors ist auch dessen chemisches Verhalten abschätzbar. Die analytische Anwendung ist auf das Reaktionsvermögen des Kollektors unmittelbar abstimmbare.

8. In Spurenkonzentraten verschiedener Matrices wurden bei der Pt-Bestimmung mittels Flammen-AAS signifikante Matrix/Platin-Wechselwirkungen beobachtet, deren Ursachen schwerpunktmäßig für die Matrix Kupfer untersucht wurden. Hier und auch am Beispiel anderer Matrices (Pb, Ni) konnte gezeigt werden, daß für die beobachteten Störungen chemische Interferenzen verantwortlich sind, wobei in der Flamme stabile Me/Pt-Komplexe mit einer 1:1-Stöchiometrie gebildet werden.

9. Zur Herstellung von reinem Kupfer-Metallpulver, das als Hilfsmatrix für die spektrochemische Analyse elektrisch nichtleitender Probenmaterialien Verwendung findet, wurde ein Verfahren entwickelt, welches auf den Untersuchungen zur reduktiven Matrixfällung aufbaut. In Anlehnung an die Arbeitsweise des Anreicherungsverfahrens wird der aus Cu-Salzlösungen gefällte Niederschlag nach dem Abtrennen und Trocknen im Argon/Wasserstoff-Strom getempert. Das erhaltene Metallpulver ist danach auch bei Luftzutritt über mehrere Monate oxidationsbeständig, besitzt aber bei einigen Elementen gegenüber den handelsüblichen Qualitäten einen deutlich höheren Reinheitsgrad.

7. ANHANG

7.1 Zur Störung der AAS-Bestimmung des Platins durch Kupfer

Die teilweise erhebliche Störung der AAS-Bestimmung von Platin durch verschiedenen Kationen ist seit langem bekannt und in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Besonders bemerkenswert ist dabei der starke Einfluß des Kupfers, selbst wenn es nur in Gehalten zugegen ist, die etwa dem des Platins entsprechen. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Literaturangaben über die Verwendung von Kupfersalzen zur Kompensation der gegenseitigen Störung der Platinmetalle bei deren AAS-Bestimmung (74,76). Die bisher versuchten Erklärungen über den Mechanismus der zugrundeliegenden Prozesse (76) befriedigen aber nicht.

7.1.1 Untersuchungen chemischer Cu/Pt-Interferenzen in der Flamme

Aus dem Verlauf der Depressionskurve für Pt (Abb.12) scheint eine Deutung der Cu/Pt-Wechselwirkungen übertragbar zu sein, die im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Pt-Störung durch Alkalien und Erdalkalien durch PITTS, van LOON und BEAMISH (75) gegeben wurde: Danach reagiert das als $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Anion in der Lösung enthaltene Platin in der Flamme nach



zu wenig flüchtigen bzw. schwer dissoziierbaren Verbindungen, so daß in Gegenwart dieser Elemente die Konzentration an Platin-Atomen in der Flamme abnimmt. Erhärtet wird die Annahme durch Unstetigkeiten im Verlauf der Depressionskurven an der Stelle der Stöchiometrie dieser Verbindungen.

Bei eigenen Untersuchungen zur Bildung eines Komplexes $\text{Cu}[\text{PtCl}_6]$ in der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme wurden die "MOLAR-RATIO"-Methode (111) und das JOB'sche Verfahren der kontinuierlichen Variation (112,113) angewandt.

Bei Anwendung der "MOLAR-RATIO"-Methode wurden die molaren Verhältnisse $\text{Cu}^{2+}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in einem gewissen Bereich um die angenommene Stöchiometrie variiert und die Analysensignale für Pt gemessen. Dabei wurde die Pt-Konzentration konstant gehalten und die Cu-Konzentration unter- und überstöchiometrisch verändert. Die Depression der Pt-Signale wurde anhand gleichkonzentrierter aber kupferfreier Vergleichslösungen ermittelt. Die Stöchiometrie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der aus der Messung resultierenden zwei Kurvenäste. Als Beispiel für mehrere Versuchsreihen mit Pt in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen ist stellvertretend in Abb.45 der Kupfer-Einfluß auf das Platin-Signal bei einer vorgegebenen Pt^{4+} -Konzentration von $39 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ dargestellt.

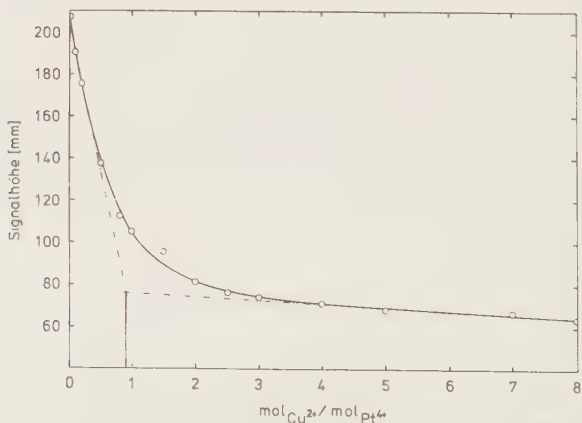


Abb. 45: Abhängigkeit des Pt-Signals vom Molverhältnis Cu/Pt ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme)

Das Diagramm zeigt, daß das Platin-Signal in seiner Höhe auf Zugabe von Cu^{2+} bis zu einem Cu/Pt-Molverhältnis von etwa 1 zu 1 abfällt; bei

Kupferüberschuß in der Probenlösung wird ein nur noch wenig weiter abfallendes Signal registriert.

Durch beide Kurvenäste können mit guter Korrelation Geraden gelegt werden. Extrapoliert man ihren Schnittpunkt auf die Abszisse, so ergibt sich bei allen Meßreihen dieser Art für das Molverhältnis Cu/Pt am "Äquivalenzpunkt" ein Wert von etwa 1. Bemerkenswert ist weiterhin, daß selbst bei großem Cu-Überschuß keine weitere Signaldepression für Pt erfolgt; sie liegt bei einem Cu/Pt-Molverhältnis > 2 in allen Fällen bei ca. 65% und entspricht wohl der verminderten Empfindlichkeit, die bei Verwenden von Kupfersalzen als spektrochemischer Puffer erhalten wird. Analoge Ergebnisse wurden bei bis zu drei Größenordnungen veränderten Platingehalten ($3,9\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ bis $3,9\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) gemessen. Nach Zusatz einwertiger bzw. dreiwertiger Kationen als spektrochemischer Puffer verschiebt sich der Tangentenschnittpunkt entsprechend entlang der Abszisse (75).

Die Bildung des Komplexes $\text{Cu}[\text{PtCl}_6]$ in der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme konnte auch durch das JOB'sche Verfahren der kontinuierlichen Variation bestätigt werden (Abb.46). Dazu wurde unter Konstanthalten der molaren Gesamtkonzentration der beiden an der Komplexbildung beteiligten Komponenten Cu^{2+} und $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ das molare Verhältnis der Ionen kontinuierlich variiert.

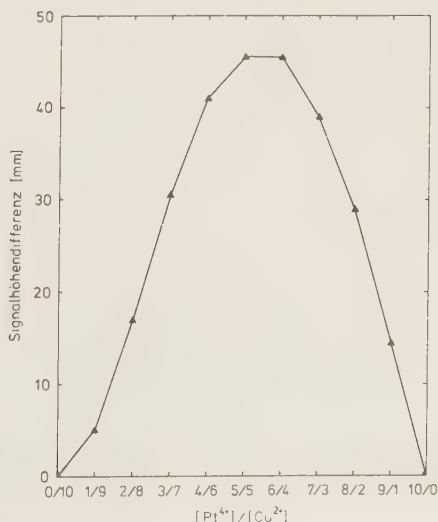


Abb. 46:
Durch kontinuierliche Variation nach JOB aus der Depression des Pt-Signals ermittelte Stöchiometrie von $\text{Cu}[\text{PtCl}_6]$

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß das Maximum der Pt-Signaldepression bei etwa äquimolarem Kupfer/Platin-Verhältnis liegt. Die Asymmetrie des Kurvenverlaufs kann durch Nebenreaktionen, z.B. durch die Bildung von Komplexen anderer Stöchiometrie, verursacht sein (114).

Arbeitsparameter:

Pt-Lösung	: 39,0 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ $\text{Pt}^{4+} \hat{=} 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Pt^{4+} (als $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$)
Cu-Lösung	: 12,7 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ $\text{Cu}^{2+} \hat{=} 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Cu^{2+} (als $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
Meßvolumen	: 10ml
Pt-Bestimmung	: AAS-Meßbedingungen (Kap.7.5.8)

In weiteren Untersuchungen konnte mit Hilfe des JOB'schen Verfahrens auch die Bildung von $\text{Pb}[\text{PtCl}_6]$ in der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme nachgewiesen werden.

7.1.2 Einfluß der Flammentemperatur auf das durch Kupfer gestörte Pt-Signal

Verwendet man zur AAS-Bestimmung des Platins anstelle der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme eine $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme, so nimmt der Kupfereinfluß auf die Signalintensität des Platins erwartungsgemäß ab: In der heißeren Flamme ist der $\text{Cu}[\text{PtCl}_6]$ -Komplex stärker dissoziiert, die Konzentration der zur Resonanz fähigen Platin-Atome damit erhöht. Dies ist deutlich an der wesentlich höheren Empfindlichkeit der Pt-Bestimmung sowie an der geringen Signaldepression, selbst bei achtfachem molaren Kupferüberschuß, zu erkennen. Wie die in Abb.47 dargestellten Ergebnisse am Beispiel der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme zeigen, ist dieses Verhalten auch schon bei Messungen in unterschiedlich heißen Zonen dieser Flamme zu beobachten. Während beispielsweise bei zweifachem molaren Cu-Überschuß die Signaldepression der Bestimmung in der heißen Flammenzone etwa 17% beträgt und bei Erhöhung des Cu-Überschusses konstant bleibt, wird in der kalten Flammenzone unter den genannten Bedingungen bereits eine Abnahme der Signalhöhen von etwa 50% fest-

gestellt; mit Erhöhung des Cu-Überschusses nimmt die Empfindlichkeit hier sogar noch weiter ab.

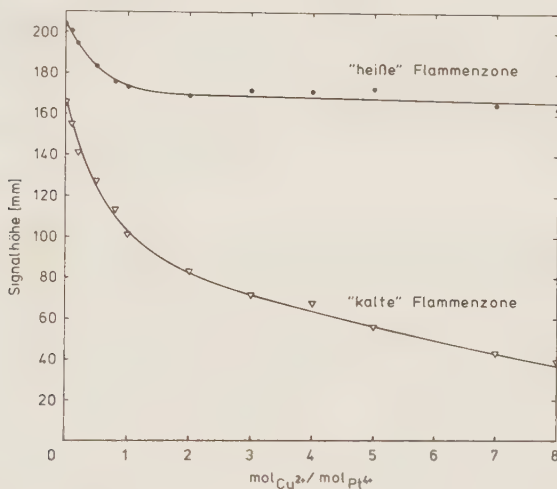


Abb. 47: Einfluß der Temperatur verschiedener heißer Zonen der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme auf das Pt-Signal

Nach den jeweils auf kupferfreie Lösungen bezogenen Ergebnissen eines Vergleiches der Messungen mit der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ - und der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme verursacht überschüssiges Kupfer in $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Lösungen eine Depression des Pt-Signals von mehr als 50%, wenn die $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Luft}$ -Flamme verwendet wird (Abb.45); in der heißeren $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme reduziert sich dieser Effekt auf etwa 15% (Abb.47).

7.1.3 Einfluß von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ auf das AAS-Signal von Kupfer

Die Bildung eines Komplexes $\text{Cu}[\text{PtCl}_6]$ sollte analog zur Intensitätsabnahme der Platinsignale auch an einer entsprechenden Änderung der Kupfermeßwerte erkennbar sein. Um dies zu erkunden, wurde zu Kupfergehalten von 1,27 bzw. $12,7 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ der Platinzusatz bis zum acht-

fachen molaren Überschuß variiert. Die Kupfersignale wurden unter den AAS-Meßbedingungen ermittelt. Anhand dieser Ergebnisse ist die Bildung von $\text{Cu}[\text{PtCl}_6]$ allerdings nicht zu belegen: Das Kupfersignal ist unabhängig vom Pt-Gehalt der Probenlösung. Vermutlich ist hierfür die schwächere Bindung des Kupfers in zweiter Komplexsphäre um das Pt-Zentralatom von Bedeutung.

7.1.4 Beeinflussung der Signale von Pd, Ru und Rh durch äquimolare Kupfermengen

In zum Platin analogen Versuchsreihen wurde der Einfluß von Cu^{2+} auf die AAS-Signale von Pd, Ru und Rh unter Verwendung der C_2H_2 /Luft-Flamme kontrolliert. Die Versuche erbrachten folgende Ergebnisse: Der beim Platin sehr starke Kupfereinfluß auf das AAS-Signal wird bei keinem der drei weiteren Platinmetalle gefunden. Lediglich beim Palladium wurde ein kontinuierlicher Abfall der Signalintensität beobachtet; selbst bei Zugabe der dreifachen molaren Kupfermenge besitzt das Pd-Signal noch etwa 70% der Intensität des ungestörten Signals (Abb. 48).

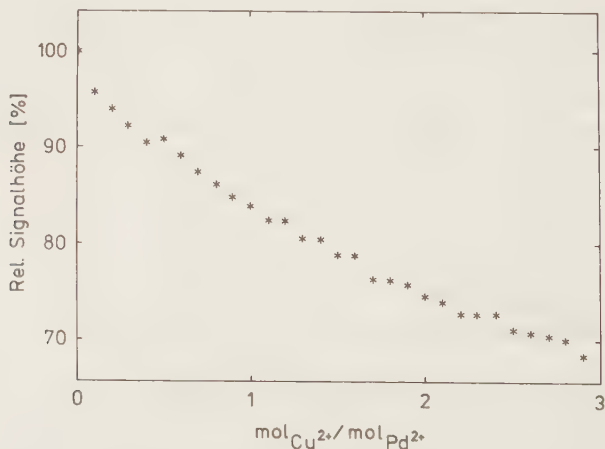


Abb. 48: Abhängigkeit des Pd-Signals vom Molverhältnis Cu/Pd (C_2H_2 /Luft-Flamme)

Beim Platin wird unter vergleichbaren Bedingungen eine relative Intensität von nur etwa 35% erhalten (Abb.45).

7.2 Analyse des aus Lösungen von Cu^{2+} -Salzen gefällten Kollektors

7.2.1 Bestimmung des Cu-Gehaltes

Außer zur Anreicherung von Edelmetallspuren aus Lösungen des Kupfers kann man die partielle reduktive Fällung anwenden, um Kupfer präparativ zu gewinnen, dessen Gehalt an unedlen Elementspuren gegenüber der Mutterlauge abgereichert ist. Ziel der Anwendung dieser Arbeitsweise war die Fällung reiner metallischer Niederschläge, die als Hilfsmatrix für spektrochemische Analysen nichtleitender Proben verwendet werden können. In umfangreichen Untersuchungen wurden Art, Zusammensetzung und Menge der mit NaBH_4 -Unter- und -Überschuß bei verschiedenen Aciditäten und Mengenverhältnissen der Reaktanden gefällten Kollektoren überprüft. Dabei bestätigten sich die bereits angegebenen Ergebnisse für Kollektoren, die durch Anfällen der Matrix Kupfer erhalten wurden: Unabhängig von den genannten Fällungsbedingungen einschließlich der Fällung aus alkalischen Lösungen (bis pH 10,5; NaBH_4 -Unterschuß) wird durch NaBH_4 -Zusatz stets ein schwarzbrauner, grobflockiger Niederschlag abgeschieden. Nach gründlichem Waschen mit Wasser, Methanol und Diethylether sowie nach anschließendem kurzzeitigen Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur beträgt der komplexometrisch bestimmte Kupfergehalt des Rückstandes stets etwa 85%, unabhängig davon, ob als Kupfersalz CuSO_4 oder $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eingesetzt wurde. Dies gilt auch für die den Literaturangaben (79) angepaßten Fällungsversuche aus Lösungen von CuSO_4 mit zehnfachem molaren NaBH_4 -Überschuß; die vorgegebene Cu-Menge wird dabei allerdings quantitativ wiedergefunden. Bei Fällungen aus mit Stickstoff gespülten CuSO_4 -Lösungen unter N_2 -Schutzgasatmosphäre steigt der Cu-Gehalt im Kollektor auf etwa 90%. Das Lösungsverhalten der Niederschläge deutet jedoch stets auf Produkte hin, die aus verschiedenen kupferhaltigen Spezies zusammengesetzt sind.

7.2.2 Phasenanalyse des ausgefällten Kollektors

Mit Hilfe der Röntgendiffraktion (Guinier-Verfahren) konnten die Komponenten des Niederschlages identifiziert und damit Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ermöglicht werden. Nach den dem Anreicherungsverfahren möglicherweise zugrundeliegenden Reaktionen sind als Fällungsprodukte Cu, CuO, Cu₂O, CuH, CuBH₄, Cu(BH₄)₂, Cu₂B und CuB sowie als Verunreinigungen die Ausgangsstoffe CuSO₄ bzw. Cu(NO₃)₂ zu erwarten. Zur Entfernung der in Säure löslichen Verbindungen wurde ein Teil des Fällungsproduktes mit 2M H₂SO₄ in der Wärme behandelt. Abb.49 zeigt die Beugungsaufnahmen der röntgenographischen Analyse.

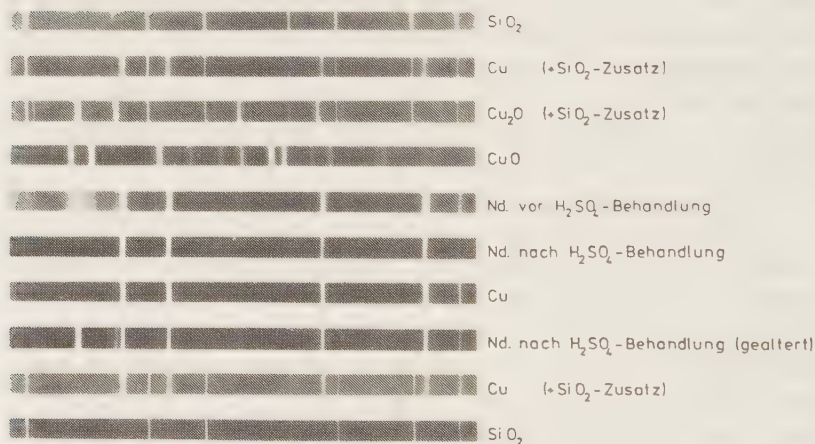


Abb.49:

Phasenanalyse (Guinier-Verfahren) des durch partielle Reduktion von Cu²⁺ mit Natriumtetrahydridoborat erhaltenen Niederschlages sowie der Referenzsubstanzen Cu, Cu₂O und CuO mit SiO₂ als Standard

Zur korrekten Bestimmung und Zuordnung der Reflexe wurde den untersuchten Substanzen SiO₂ als Standard zugemischt. Nach Aussage der mit Hilfe der ASTM-Kartei (115) ausgewerteten Beugungsdiagramme enthält der unmittelbar im Anschluß an die Fällung analysierte Nieder-

schlag (Präparation s. Kap.7.2.1) neben Cu_2O überwiegend Cu-Metall; CuO ist nicht oder nur andeutungsweise nachweisbar. Durch Zugabe von 2M H_2SO_4 geht das Cu_2O in Lösung, der Rückstand besteht aus reinem Kupfer. Es zeigt sich aber, daß dieses Material extrem oxidationsanfällig ist: Der "Alterungsprozeß" des Niederschlages (hier: Umwandlung des Cu-Metalls in Cu_2O) innerhalb weniger Tage ist aus der Phasenanalyse zu ersehen. Die Oxidation geht aber nicht bis zum CuO . Chemische Analysen eines nicht mit 2 M H_2SO_4 behandelten; gewaschenen Niederschlages (s. Kap.7.2.1) ergaben, daß der metallische Anteil schon innerhalb von 24 Stunden um etwa 10% abnimmt; nach 30 Tagen beträgt der Verlust an Kupfer-Metall etwa 20%, gleichzeitig nimmt der oxidische Anteil entsprechend zu. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die mit der Trocknung bei Raumtemperatur beginnende Farbvertiefung: Der anfängliche samtbraune Niederschlag ist nach mehreren Stunden schwarz. Das zu analysierende Probenmaterial wurde für die Dauer dieses Versuches in einem nicht evakuierten Exsikkator über Kieselgel aufbewahrt. Die sehr rasche Oxidation des ausgefällten Kupfermetalls erinnert an die Oberflächenaktivität von RANEY-Nickel. In einer Arbeit von BERZELIUS (116) wird über die Reaktivität des durch Reduktion hergestellten Kupfers berichtet:

Das Kupfer, reducirt durch Wasserstoff in einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen ging, verwandelt sich in der Luft in kurzer Zeit durch seine ganze Masse hindurch in Kupferoxydul;

Der Literatur ist ferner zu entnehmen (117), daß in besonderen Fällen das durch Umsetzung von CuO mit Wasserstoff erhaltene Kupfer pyrophore Eigenschaften besitzt. Nach Angaben von RUSSELL und BACON (118) nimmt katalytisch wirksames Kupfer schon bei 0°C rasch und irreversibel Sauerstoff auf. Seinem chemischen Verhalten entsprechend ist demnach auch das mit NaBH_4 reduktiv hergestellte Kupfer in die Reihe der katalytisch wirksamen Präparate einzuordnen.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheint das sehr fein verteilt ausfallende Kupfer schon im Reaktionsmedium und mit Sicherheit bei anschließenden Präparationsschritten chemisch wirksam zu werden.

Wäscht man beispielsweise den Niederschlag mit Wasser, so ist auch nach mehrfacher Wiederholung eine deutliche Gasentwicklung erkennbar. Möglich ist eine Zersetzung des Wassers unter Bildung von Cu_2O . Dies würde auch den merklichen Cu_2O -Anteil eines im Anschluß an die Fällung analysierten Niederschlages erklären. Ähnliche Beobachtungen werden in der Literatur (80) allerdings mit der Zersetzung von reduktiv gefälltem CuH interpretiert. Eine schrittweise Reduktion, wie sie bei Unterschuß an Reduktionsmittel zu erwarten ist, konnte nicht nachgewiesen werden.

Nicht im Kollektor nachzuweisen waren nach Aussage der Phasenanalyse folgende Verbindungen: CuH , CuB_{24} , CuBO_2 , $\text{Cu}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Für CuO wurden nur in einigen Fällen sehr intensitätsschwache Reflexe gefunden. Angaben über weitere binäre Kupfer-Bor-Verbindungen wie Cu_2B waren in der ASTM-Kartei (115) nicht enthalten. Alle aufgezeichneten Reflexe konnten identifiziert und zugeordnet werden. Bei Aussagen über die Zusammensetzung des Kollektors, die auf Phasenanalysen basieren, ist jedoch das merklich vom Wassergehalt des untersuchten Materials abhängige Oxidationsverhalten der möglichen Komponente CuH zu berücksichtigen (80,119). Die Gefahr einer solchen Oxidation besteht z.B. bei der Präparation des Kollektors auf Trägerfolien, etwa auch bei der Probenvorbereitung zur Guinier-Aufnahme (80) und führt dann gegebenenfalls zu Fehlinterpretationen.

7.2.3 Versuche zur quantitativen Bestimmung der Komponenten des Kollektors durch selektive Oxidation; Beobachtungen zum Reaktionsverhalten

Zur Quantifizierung der durch Röntgenbeugungsaufnahmen nachgewiesenen Zusammensetzung des Niederschlages aus den Komponenten Cu-Metall, Cu_2O und CuO wurden Versuche zur Bestimmung der jeweiligen Anteile im Kollektor durchgeführt. Das Probenmaterial wurde dazu unmittelbar vor Beginn der Untersuchungen aus CuSO_4 -Lösungen mit 200mg NaBH_4 gefällt, und - entgegen der früher angegebenen Arbeits-

weise - zur Verringerung des Luftkontaktes zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in mehreren Arbeitsgängen durch Suspendieren nacheinander mit Wasser, Methanol und Diethylether gereinigt. Falls erforderlich, wurde anhaftender Ether im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Zur Gewinnung des metallischen Anteils im Kollektor wurde aus 2 M H_2SO_4 gefällt; der Niederschlag wurde vor der oben beschriebenen Reinigung nach Dekantieren der Mutterlauge mit 50ml 2 M H_2SO_4 in der Wärme behandelt. Mit dem Raster-Elektronenmikroskop hergestellte Bilder geben einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit dieser im Vakuum getrockneten Pulver; sie erlauben gleichzeitig eine grobe Abschätzung der Partikelgröße. Die folgenden Aufnahmen zeigen den unbehandelten sowie den mit 2 M H_2SO_4 behandelten Niederschlag in 100facher (Abb.50) sowie in 10 000facher Vergrößerung (Abb.51). Wie die Bilder gleicher Vergrößerung zeigen, bleibt die Schwefelsäurebehandlung offensichtlich ohne sichtbare Wirkung auf die Oberflächenstruktur. Die Korngröße des Materials ist $\ll 1\mu\text{m}$; kristalline Strukturen sind nicht erkennbar. Den schlechten kristallinen Zustand bzw. die geringe Kristallitgröße beweisen auch die zahlreichen diffusen Reflexe in den Guinier-Aufnahmen, die jedoch vorwiegend bei Cu_2O auftreten.

Zur quantitativen Analyse des Kollektors wurden die Komponenten Cu-Metall, Cu_2O und CuO durch selektive Oxidation bestimmt. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, in einem geschlossenen System und unter definierten Oxidationsbedingungen (p, T), mit Hilfe einer elektronischen Mikrowaage, Gewichtsänderungen des Probenmaterials zu registrieren. Dazu wurde zunächst das Oxidationsverhalten des nach der Säurebehandlung des Kollektors verbleibenden Cu-Metalls geprüft. Oxidationsversuche im Luftstrom führten bei Raumtemperatur und Normaldruck innerhalb von 72 Stunden zu einer der Umsetzung von etwa 10% Cu-Metall zu Cu_2O entsprechenden Gewichtszunahme. In den darauffolgenden 48 Stunden blieb das Gewicht konstant. Das Ergebnis ist der Gewichtszunahme von unbehandelten und bei Luftzutritt aufbewahrten Kollektoren (Kap.7.2.2) vergleichbar; die Oxidationsgeschwindigkeit ist nach der Säurebehandlung jedoch deutlich geringer. Im Anschluß an diese Untersuchung wurde das eingesetzte Probenmaterial zusätzlich im geschlossenen System in Sauerstoffatmosphäre bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur oxidiert. Die aufgenommene

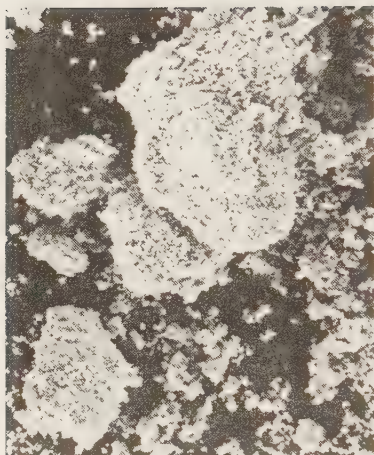


Abb. 50a:
Niederschlag unbehandelt
(Vergrößerung: 100fach)

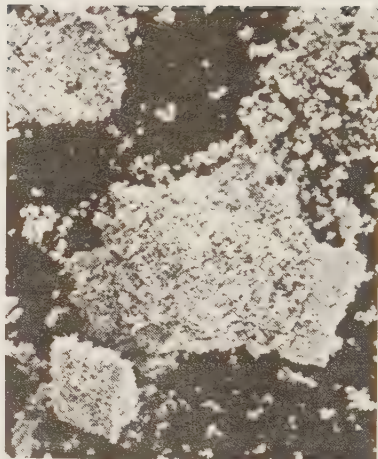


Abb. 50b:
Niederschlag mit H_2SO_4 behandelt
(Vergrößerung: 100fach)

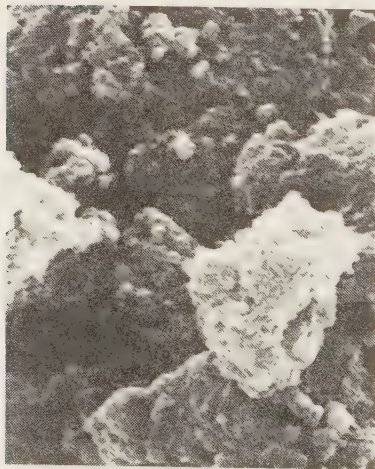


Abb. 51a:
Niederschlag unbehandelt
(Vergrößerung: 10 000fach)

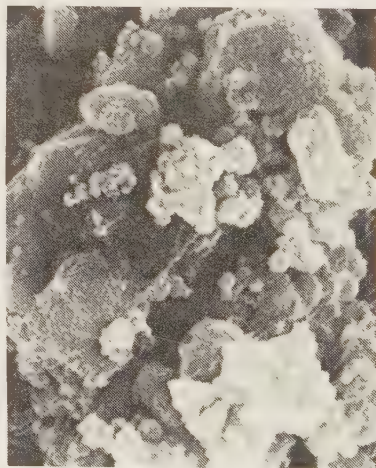


Abb. 51b:
Niederschlag mit H_2SO_4 behandelt
(Vergrößerung: 10 000fach)

Sauerstoffmenge entspricht dabei dem theoretischen Wert für die Umsetzung zu Cu_2O ; der Kollektor besteht also, wie bereits die röntgenographischen Untersuchungen ergaben, nach der Säurebehandlung ausschließlich aus Cu-Metall. Erste Versuche zur quantitativen und selektiven Bestimmung der Cu-Spezies im unbehandelten, im Vakuum getrockneten Niederschlag führten nur zu sehr schlecht reproduzierbaren Ergebnissen. Zur Verringerung der spontanen Oxidation bei Luftzutritt wurde das Probenmaterial daraufhin in noch etherfeuchtem Zustand in die Apparatur gegeben, dort im Vakuum getrocknet und die Einwaage nach Erreichen der Gewichtskonstanz ermittelt. Bei der anschließenden Einstellung der Oxidationsparameter wurde bereits in der Aufheizphase (10^{-2} Torr, 50°C bzw. Temperaturintervall $250\text{--}300^\circ\text{C}$) in mehreren Meßreihen eine Zersetzung des Materials unter Verpuffung und Druckanstieg beobachtet. Die Ursache hierfür konnte nicht festgestellt werden. Nach Literaturangaben wird nach verschiedenen Verfahren hergestelltes, mit Alkohol und Ether gewaschenes CuH im Intervall von $97\text{--}137^\circ\text{C}$ (79) bzw. bei etwa 130°C (78) exotherm unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Die thermische Zersetzung eines nur mit Wasser gewaschenen Fällungsproduktes erfolgt ebenfalls bei Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$, wobei in endothermer Reaktion unter Zersetzung der Substanz angelagertes Wasser verdampft (79). Für die Zersetzung eines derartig behandelten Fällungsproduktes wird von WART und FEITKNECHT (80) ein Temperaturintervall von $105\text{--}130^\circ\text{C}$ angegeben. Aufgrund des hier beobachteten und mit Literaturangaben vergleichbaren thermischen Verhaltens des Kollektors, jedoch entgegen den Ergebnissen der eigenen röntgenographischen Untersuchungen, ist die Anwesenheit von CuH im frisch gefällten Kollektor nicht auszuschließen. Demnach ist das hier angewandte Verfahren zur oxidativen Bestimmung der Komponenten nicht geeignet; auf eine weitere Auswertung der bei den Oxidationsversuchen erhaltenen Ergebnisse wurde verzichtet.

Exakte Aussagen anhand der auch aus der Literatur bekannten Diffusionsvorgänge im System $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ bzw. Cu/CuO als Ursache der Bildung oxidischer Phasen sind wegen fehlender Kenntnisse über die zur Abschätzung von Diffusionskoeffizienten erforderliche Teilchengröße im Kollektor nicht möglich.

7.2.4 Untersuchungen zur Erhöhung des Metall-Anteils im Kollektor

Um rein metallische Niederschläge zu erhalten, die als Hilfsmatrix bei der spektrochemischen Analyse von nichtmetallischen Probenmaterialien geeignet sind, sollten weitere schwerlösliche Reaktionsprodukte schon während der Reduktionsphase vermieden oder entfernt werden. Ziel der folgenden Untersuchungen war es deshalb, durch Fällung aus genügend saurem Medium alle nichtmetallischen Anteile zu vermeiden bzw. sofort wieder in Lösung zu bringen, um einen zwar geringeren, dafür aber rein metallischen Niederschlag abzuscheiden.

Zu 10g Cu^{2+} (als CuSO_4) in 200ml schwefelsaurer Lösung (0 - 5,0 N) wurden jeweils 600mg NaBH_4 gegeben. Der erhaltene Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen, wobei die Suspension jeweils erneut zentrifugiert wurde. Unmittelbar im Anschluß daran wurde der metallische Anteil durch Behandeln des Niederschlages mit warmer 2M H_2SO_4 von dem nichtmetallischen getrennt. Aus den Resultaten der komplexometrischen Kupferbestimmung ergeben sich die Diagramme in Abb.52.

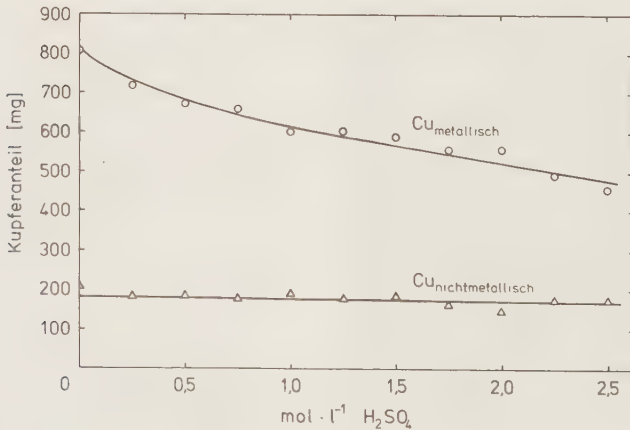


Abb.52: Abhängigkeit der Kollektorzusammensetzung von der Acidität der Probenlösung

Entgegen den Erwartungen bleibt der Cu-Gehalt des säurelöslichen Rückstandes über den gesamten Aciditätsbereich fast konstant; der metallische Anteil hingegen nimmt bei der Fällung aus sauren Lösungen ab. Der verstärkten Hydrolyse des Reduktionsmittels bei zunehmender Acidität der Probenlösung folgt erwartungsgemäß eine Verringerung der Ausbeute, die aber beide Komponenten des Niederschlages erfassen sollte. Bemerkenswert ist daher der große säurelösliche Anteil an Cu(I) bei Fällungen aus 2 bzw. 2,5M H_2SO_4 : Obwohl die zugrundeliegende Komponente in diesem Reaktionssystem unlöslich ist und abfiltriert werden kann, ist sie anschließend in 2M H_2SO_4 , wenn auch in der Wärme, gut löslich. Dieses unterschiedliche Lösungsverhalten wurde auch bei dem aus 3 M HNO_3 gefällten Kollektor im Rahmen der Untersuchungen des Systems $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ beobachtet. Vermutlich bewirkt die hohe Cu^{2+} -Ionen-Konzentration in der Probenlösung eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten von Cu(I).

Eine Interpretation der Werte zur eindeutigen Klärung der Reaktionsabläufe ist bisher nicht möglich.

7.2.5 Bestimmung des Cu^0 - bzw. Cu(I)-Gehaltes; Borbestimmung mittels ICP-OES

Zusätzlich zur phasenanalytischen Untersuchung des Kollektors konnten anhand von Borbestimmungen mittels ICP-OES größere Anteile von Kupfer-Bor-Verbindungen ausgeschlossen werden. Die Fällungen erfolgten dabei sowohl aus schwefelsauren als auch aus salpetersauren Lösungen (2,0g Cu^{2+} als CuSO_4 bzw. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 200ml) von ansteigender Acidität (0 - 4N). Durch Bestimmung des Cu^0 - bzw. Cu(I)-Gehaltes im Niederschlag kann der Anioneneinfluß auf das Reduktionsverhalten von Cu(II) über das $[\text{Cu}^0]/[\text{Cu(I)}]$ -Verhältnis abgeschätzt werden. Danach unterscheiden sich lediglich die Ergebnisse der Fällungen aus schwach sauren Lösungen durch einen bei Verwendung von CuSO_4 erhöhten Cu-Metall-Anteil. Mit ansteigender Acidität ($> 1 \text{ N}$) enthalten die Niederschläge unabhängig vom Anion etwa 30% Cu^0 und etwa 50% Cu(I). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorangegan-

gener Untersuchungen ist der Gesamtgehalt an Kupfer ($\Sigma \text{Cu}^0 + \text{Cu(I)}$) in den zugehörigen Niederschlägen beider Probenserien jeweils konstant, er beträgt etwa 85%. Zur Bestimmung des Bors wurden die nichtmetallischen Komponenten des Niederschlages in 2M H_2SO_4 gelöst, während der ungelöst verbleibende Cu-Metall-Anteil mit 30%iger HNO_3 in Lösung gebracht wurde.

Der Borgehalt des nichtmetallischen Anteils liegt bei der Fällung aus schwefelsaurer Lösung zwischen $0,3$ und $0,5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Bor. Fällt man aus salpetersauren Lösungen, so ist der Borgehalt des Niederschlages deutlich größer, er nimmt aber mit steigender Acidität von $2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nach $0,8\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ hin ab.

Minderbefunde an Kupfer bei der Analyse des Kollektors sind also nicht durch die Bildung von Boriden zu erklären.

7.3 Darstellung von reinem Cu-Metall durch partielle reduktive Fällung

Ausgangsmaterialien zur Darstellung von reinem Cu-Metall waren CuSO_4 bzw. Cu-Metall; CuCl_2 und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sind aufgrund der Untersuchungsergebnisse (Kap.4.2 bzw. Kap.7.2.5) nicht bzw. nur bedingt geeignet. Ziel der Aufreinigung durch reduktive Fällung war die Verringerung (Abreicherung) der im Ausgangsmaterial vorhandenen Spurengehalte an Cd, Fe, Pb und Zn. Zur Aufreinigung wurden jeweils 10g Cu-Metall bzw. die dieser Einwaage entsprechenden CuSO_4 -Mengen in verdünnter Salpetersäure bzw. in Wasser gelöst; der Niederschlag wurde aus 200ml schwach saurer Probenlösung durch Zusatz von 600mg NaBH_4 (2%ige Lösung) gefällt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren der Lösung abgetrennt, anschließend mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Nach den Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen enthalten diese Niederschläge unabhängig von den Fällungsbedingungen zunächst noch eine nichtmetallische Komponente, die aber bei der Behandlung mit 50ml 2M H_2SO_4 in der Wärme sofort in Lösung geht.

Zur Verringerung der diskutierten Oxidationsanfälligkeit der erhaltenen Niederschläge wurden Temperversuche im Argon/Wasserstoff-Strom mit dem Ziel der Kornvergrößerung bei gleichzeitiger Reduktion nicht-metallischer Anteile durchgeführt. Bei 550°C und bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Ar(95%)/H₂(5%)-Gemisches von 11·min⁻¹ erhält man nach etwa zwei Stunden ein feinkörniges Pulver, das im belüfteten Exsikkator mehrere Monate ohne merkliche oxidative Veränderungen aufbewahrt werden konnte. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb.53 und 54) belegen die Änderung von Korngröße und -form: Nach dem Tempern ist die Kornverteilung homogen, die Korngröße entspricht etwa der des Cu-Metalls von MERCK (Art.-Nr.2703) (Abb.55).

Bei Erhöhung der Temperatur auf 700°C backt das Material zu groben, sehr harten Aggregaten unter Verlust des für Metall-Pulver beim Verpressen charakteristischen Fließverhaltens zusammen; es ist damit für die beabsichtigte Verwendung nur noch bedingt geeignet.

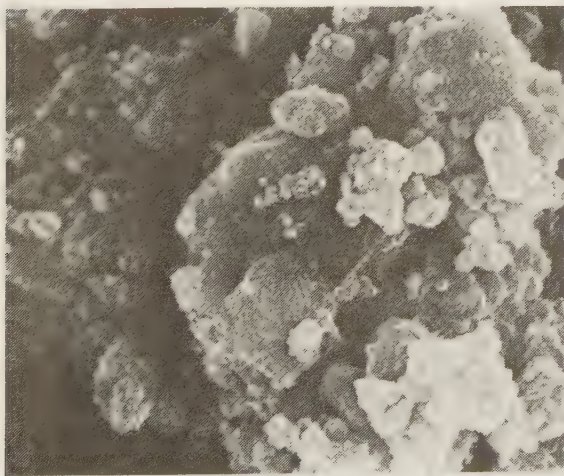


Abb. 53:
Kollektor im gefällten Zustand
(Vergrößerung 10 000fach)



Abb. 54:
Kollektor nach Tempern im Ar/H₂-Strom
(Vergrößerung 10 000fach)

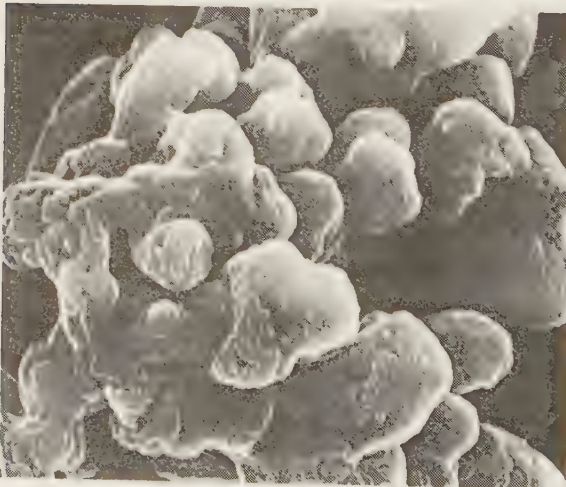


Abb. 55:
Cu-Metall (MERCK, Art.-Nr.2703)
(Vergrößerung 10 000fach)

Zur Beurteilung des Wirkungsgrades der Aufreinigung wurden die für die Herstellung des reinen Cu-Metalls eingesetzten Ausgangsstoffe ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MERCK, Art.-Nr.2790) und Cu-Metall (MERCK, Art.-Nr. 2703) sowie das jeweils erhaltene getemperte Cu-Pulver mittels Flammen-AAS, OES und Funken-Massenspektrometrie analysiert. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen unterscheiden sich schon die Ausgangsstoffe wesentlich in den Gehalten von Ag, Fe, Pb und Zn. Die Spurengehalte der reduktiv gefällten Cu-Pulver ändern sich gegenüber denen der Ausgangsprodukte entsprechend der folgenden Tabelle:

Probe	Spurengehalte* [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]			
	Ag	Fe	Pb	Zn
CuSO_4	< 0.3	14	9	22
Cu (aus CuSO_4)	< 1	< 1	< 0.5	< 1
Cu-Metall (MERCK)	6	1	52	1
Cu (aus Cu-Metall (MERCK))	15	< 1	< 1	< 1
*: Ergebnisse d. AAS-Bestimmung				

Ein zusätzlich untersuchtes Cu-Pulver elektrolytischer Herstellung (MERCK, Art.-Nr.2715) unterscheidet sich von dem hier eingesetzten Cu-Pulver zwar nur hinsichtlich der Gehalte an Ag (etwa $12\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) und Fe (etwa $10\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), es ist aber wegen des höheren Ag-Gehaltes für eine Aufreinigung nach dem beschriebenen Trennprinzip u.U. nicht geeignet.

Hinsichtlich der Reinheit der zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien bietet die reduktive Fällung von Kupfer aus CuSO_4 -Lösungen die günstigsten Voraussetzungen zur Darstellung von Cu-Metall, da in CuSO_4 vor allem solche Elemente in störenden Gehalten vorhanden sind, die bei der reduktiven Fällung nicht angereichert werden. Auch der Ag-Gehalt von CuSO_4 ist so niedrig, daß er selbst nach der Anreicherung noch weit unter dem des kommerziellen Cu-Pulvers (MERCK, Art.-Nr.2703) liegt.

7.4 Untersuchungen zum Fällungsverhalten der "Borid"-bildenden Elemente Cobalt, Nickel und Eisen

Wie in den Kapiteln 4.6, 4.7 und 4.8 ausgeführt, zeigen die Elemente Nickel, Cobalt und Eisen nach Literaturangaben ein etwa gleichartiges Reaktionsverhalten gegenüber NaBH_4 in Form der Bildung von "Boriden". Eigene Untersuchungen konnten dies in gewissem Umfang bestätigen. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben bestehen allerdings deutliche elementspezifische Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung der Fällungsprodukte. Der Annahme gleichartigen Reaktionsverhaltens widersprechen in gewissem Umfang auch Anreicherungsversuche für Fällungsversuche an Probelösungen, die jeweils eines der genannten Elemente als Matrix und die anderen beiden neben weiteren Elementen als Spuren enthielten. Auch unter Berücksichtigung bereits diskutierter Faktoren wie der Konzentrationsunterschied Matrix/Spuren, daraus resultierende Realpotentiale, unterschiedliche katalytische Wirkung der Fällungsprodukte und der Fällungsparameter (Volumen, pH-Wert, NaBH_4 -Zusatz) ist eine zufriedenstellende Erläuterung der gravierenden Unterschiede des beobachteten Fällungsverhaltens nur bedingt möglich.

Deshalb wurden an Modell-Lösungen mit äquimolaren Mengen von jeweils zwei dieser Elemente Fällungsversuche mit allerdings für die Abtrennung erforderlichen, gegenüber den Anreicherungsversuchen erhöhten Gehalten unter Variation des NaBH_4 -Zusatzes durchgeführt. Das elementspezifische Fällungsverhalten wurde in Parallelversuchen an Lösungen gleicher Gehalte jedoch von nur jeweils einem der betreffenden Elemente untersucht. Der in den Arbeitsvorschriften für die Matrixelemente Nickel und Cobalt bzw. Eisen unterschiedliche Fällungs-pH-Wert (3,0 bzw. 1,8) wurde hier auf pH 2,2 festgelegt.

Ziel der beschriebenen Untersuchungen war die Überprüfung elementspezifischer Stabilitätsunterschiede der Fällungsprodukte und die Überprüfung eines eventuellen Konkurrenzverhaltens der jeweiligen Metallionen.

Den Lösungen wurden jeweils steigende NaBH_4 -Mengen zugesetzt und nach Auflösen der erhaltenen Niederschläge in 5ml konzentrierter Salpetersäure aus 100ml Volumen die in Abhängigkeit vom NaBH_4 -Zusatz jeweils ausgefällte Metallmenge mittels Flammen-AAS bestimmt.

7.4.1 Untersuchung des Systems Nickel/Eisen

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 50mg Ni (als $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
	50mg Fe (als $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 2,2
NaBH_4 -Zusatz	: 60-200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)

Die Nickelgehalte der aus eisenfreien und eisendotierten Lösungen gefällten Reaktionsprodukte sind in Abhängigkeit von NaBH_4 -Zusatz in Abb. 56 dargestellt: Bezogen auf die aus eisenfreien Lösungen mit Fällungsmittelunterschluß gefällten Nickelmengen wird bei NaBH_4 -Zusätzen $\geq 100\text{mg}$ aus eisendotierten Lösungen bei gleichen Zusätzen jeweils etwa nur die Hälfte dieser Mengen gefällt. Allerdings reicht die höchste dem System Nickel/Eisen zugesetzte NaBH_4 -Menge zur quantitativen Fällung des Nickels hier nicht aus.

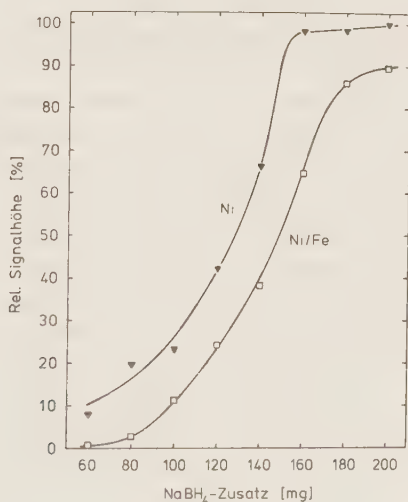


Abb. 56:
Fällungsverhalten von Nickel
in reinen und eisendotierten
Nickellösungen in Abhängig-
keit vom NaBH_4 -Zusatz

Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch das Fällungsverhalten des Eisens bei Fällung aus nickelfreien bzw. nickelhaltigen Lösungen (Abb. 57): Die aus den nickelhaltigen Lösungen mit NaBH_4 -Unterschluß gefällten Eisenmengen sind analog dem Nickel auch hier etwa nur halb so groß

wie die mit gleichem NaBH_4 -Zusatz aus nickelfreien Lösungen. Bei NaBH_4 -Zusätzen $< 100\text{mg}$ wurden aus reinen Eisen-Lösungen keine Niederschläge erhalten.

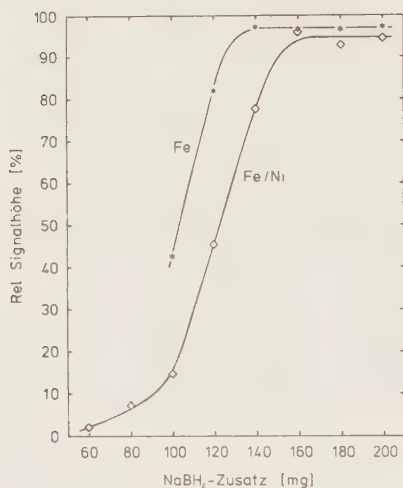


Abb. 57:

Fällungsverhalten von Eisen in reinen und nickeldotierten Eisen-Lösungen in Abhängigkeit vom NaBH_4 -Zusatz

Im System der Metallspuren Nickel/Eisen wird durch die Anwesenheit äquimolarer Nickelmengen bei Fällung mit NaBH_4 -Unterschluß die ausgefällte Eisenmenge auf etwa die Hälfte verringert. Analog wird in der Paralleluntersuchung die abgeschiedene Nickelmenge durch die Anwesenheit äquimolarer Eisenmengen gegenüber der eisenfreien Lösung zwar auch um die Hälfte verringert, die Fällung des Nickels unterscheidet sich hier jedoch grundsätzlich hinsichtlich Verlauf und abgeschiedener Menge von der des Eisens, die bei NaBH_4 -Unterschluß etwa doppelt so groß ist. Unter Berücksichtigung der bereits diskutierten "Borid"-Bildung stimmen die hier erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Minderausbeuten bei Nickel mit Untersuchungen von KIESSLING (120) überein: Danach nimmt die Festigkeit der Metall-Bor-Bindung in der Reihe der Übergangselemente mit steigender Ordnungszahl ab, d.h. Nickel-Bor-Bindungen sind weniger stabil als Eisen-Bor-Bindungen.

Das jeweilige Fällungsverhalten der Spuren von Eisen und Nickel aus ihren reinen Lösungen weicht allerdings hinsichtlich des Verhältnisses der korrespondierenden abgeschiedenen Mengen von dem bei den Versuchen zur Kollektorfällung aus Lösungen höherer Metallgehalte ab. Die

Ursachen sollen hier jedoch nicht weiter diskutiert werden, sie sind auch für diese in sich geschlossene Untersuchung unerheblich, zu berücksichtigen sind dabei aber sicherlich grundlegend unterschiedliche Gefüge der Fällungsparameter.

7.4.2 Untersuchung des Systems Cobalt/Eisen

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 50mg Ni (als $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
	50mg Fe (als $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 2,2
NaBH_4 -Zusatz	: 60-200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)

Die in Abhängigkeit vom NaBH_4 -Zusatz erhaltenen Ergebnisse der Cobalt-Bestimmung in den Fällungsprodukten aus eisenfreien und eisen-dotierten Lösungen sind in Abb. 58 dargestellt: Die Abscheidung von Cobalt aus eisenfreier Lösung beginnt schon bei kleinen unterschüssigen Fällungsmittelzusätzen mit deutlicher Ausbeute, nimmt mit dem

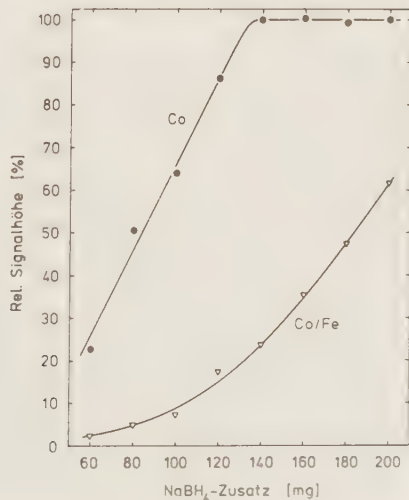


Abb. 58:
Fällungsverhalten von Cobalt
in reinen und eisendotierten
Cobaltlösungen in Abhängig-
keit vom NaBH_4 -Zusatz

Fällungsmittelzusatz rasch linear zu und ist bei Mengen $\geq 140\text{mg NaBH}_4$ quantitativ. Durch die Anwesenheit von Eisen wird die Cobaltabscheidung allerdings erheblich über den theoretisch erwarteten Anteil verringert. Sie erfolgt anfangs nur sehr zögernd und ist auch bei höchstem NaBH_4 -Zusatz nicht quantitativ.

Wie Abb. 59 zeigt, ist überraschenderweise das Fällungsverhalten des Eisens dem des Cobalts ähnlich.

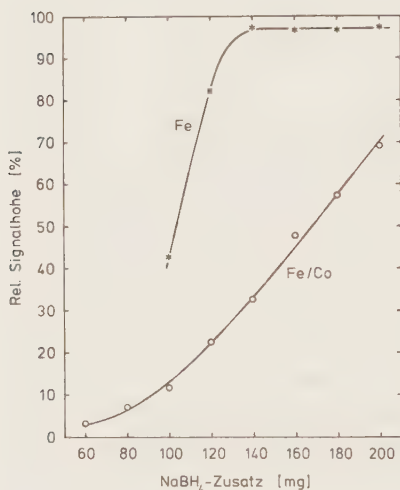


Abb. 59:
Fällungsverhalten von Eisen
in reinen und cobaltdotierten
Eisenlösungen in Abhängigkeit
vom NaBH_4 -Zusatz

Aus cobaltfreien Lösungen wird das Eisen bei NaBH_4 -Zusätzen $\geq 140\text{mg}$ auch quantitativ gefällt, im Vergleich zum Cobalt setzt die Fällung des Eisens bei NaBH_4 -Unterschuss allerdings verzögert, d.h. erst bei höheren Zusätzen ein.

Die Anwesenheit von Cobalt begünstigt offensichtlich analog zum Nickel auch die Abscheidung von Eisen bei geringen NaBH_4 -Zusätzen. Grundsätzlich ist das Fällungsverhalten beider Elemente im Zweikomponentensystem aber durch deutlichen wechselseitigen Einfluß gekennzeichnet: In Analogie zum Cobalt liegen die gefällten Eisenmengen hier merklich unterhalb der bei gleichzeitigem Fällungsmittelverbrauch durch beide Elemente theoretisch erwarteten Verringerung. Dabei ist die "Cobaltabscheidung" offensichtlich stärker behindert als die "Eisenabscheidung", obwohl eine Konkurrenz um das Fällungsmittel mit eindeutigen Vorteilen für eines der beiden Elemente nicht erkennbar ist.

Ursache der Minderausbeuten ist demnach möglicherweise ein synergistischer Effekt der Fällungsprodukte beider Elemente im Sinne einer katalysierten Hydrolyse des Fällungsmittels. Die zugesetzten Fällungsmittelmengen reichen für eine quantitative Fällung beider Elemente nicht aus.

7.4.3 Untersuchung des Systems Nickel/Cobalt

Arbeitsparameter:

Einwaage	: 50mg Ni (als $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
	50mg Co (als $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Probenvorbereitung	: Arbeitsvorschrift I (Kap.7.5.1)
Fällungsvolumen	: 300ml
Acidität	: pH 2,2 bzw. 3,0
NaBH_4 -Zusatz	: 40-200mg (Lösung A, Kap.7.5.6)

Das Fällungsverhalten des Nickels in cobaltdotierten Lösungen ist dem in eisendotierten vergleichbar, d.h. bei NaBH_4 -Unterschuß wird durch die Anwesenheit von Cobalt der Nickelgehalt der Fällungsprodukte gegenüber dem der Fällung aus cobaltfreier Lösung etwa halbiert.

Die Fällung der Cobalts aus nickeldotierten Lösungen wird dagegen kaum merklich durch Nickel beeinflusst, d.h. die Kurvenverläufe für die Cobaltausbeuten der Fällungen aus nickeldotierten und nickelfreien Lösungen sind nahezu identisch. Bei zusätzlichen Untersuchungen an Lösungen mit pH 3 verschieben sich sämtliche Kurvenverläufe erwartungsgemäß parallel in Richtung Ordinate, d.h. größerer Niederschlagsmengen, ohne jedoch ihre Charakteristik zu verlieren.

Die Untersuchungsergebnisse entsprechen den Beobachtungen während der Fällungsmittelzugabe: Das Nickel fällt nur sehr zögernd aus, d.h. erst nach größerer bzw. vollständiger Fällungsmittelzugabe, während beim Cobalt die Fällung spontan mit Beginn der Fällungsmittelzugabe einsetzt. Die danach für das Zweikomponentensystem erwartete primäre Abscheidung von Cobalt wird durch die Analysenergebnisse bestätigt,

erst wenn das Cobalt nahezu quantitativ gefällt ist, beginnt die Fällung des Nickels (Abb. 60).

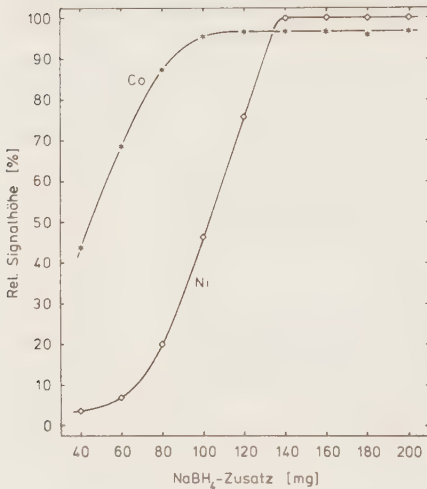


Abb. 60:
Fällungsverhalten von Cobalt
und Nickel im Zweikomponenten-
system Cobalt/Nickel (pH 3,0)

Auch die Ergebnisse von Anreicherungsversuchen mit den Spuren Cobalt und Nickel in der Matrix Eisen (Kap.4.9.1.1, Abb. 37) deuten auf dieses Fällungsverhalten hin: Die Anreicherungsausbeute von Cobalt liegt merklich über der des Nickels.

Diese "Reihenfolge" der Fällungen ist hier aber primär in der Kinetik der Einzelfällungen begründet und weniger eine Folge von Wechselwirkungen.

Nach Vergleich der Untersuchungsergebnisse aller Meßreihen unterscheidet sich bezüglich des Fällungsverhaltens aus jeweils einkomponentigen Lösungen das Nickel deutlich von dem des Cobalts und Eisens, das etwa ähnlich ist: Während die Fällung von Cobalt schon bei geringen NaBH₄-Zusätzen und die des Eisens bei etwas höheren spontan einsetzt, beginnt die Nickelabscheidung sehr zögernd mit etwa nur halb so großen Ausbeuten bei jeweils vergleichbaren NaBH₄-Zusätzen. Die aus den verschiedenen Kombinationen der Elemente resultierenden Wechselwirkungen sind offensichtlich nur im System Cobalt/Eisen vor-

handen: Dies führt hier jeweils zu einer erheblichen Verringerung der Niederschlagsmengen und verhindert schließlich sogar die vollständige Fällung der Elemente. Die anderen Kombinationen zeigen nur die Folge des durch die Anwesenheit zweier Elemente reduzierten Fällungsmittelangebotes.

7.5 Arbeitsvorschriften

7.5.1 Arbeitsvorschrift I

Fällung und Analyse von Kollektorniederschlägen

Die in den Arbeitsparametern aufgeführte Salzmenge wird in der dem Fällungsvolumen entsprechenden Menge verdünnter Säure oder vollentsalztem Wasser gelöst. Im letzteren Fall wird anschließend der pH-Wert unter Verwendung einer Glaselektrode eingestellt. Unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800 UpM, Glasrührer) erfolgt dann die kontinuierliche Zugabe der NaBH_4 -Lösung (Lösung A, Kap.7.5.6). Der erhaltene Niederschlag wird über ein in eine zerlegbare Hahn'sche Nutsche aus Glas eingelegtes Membranfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu\text{m}$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit 10-15ml Wasser gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag entsprechend seinem Verwendungszweck wie folgt gelöst:

a) Niederschlagsanalyse

Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5ml HNO_3 (65%ig) gegeben und erwärmt. Nach Verdampfen der nitrosen Gase wird die erkaltete Lösung in einen für die weitere Untersuchung geeigneten Meßkolben überführt und mit Wasser aufgefüllt.

b) Spurenbestimmung

Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 0,5ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) gegeben. Unter leichtem Erwärmen lösen sich Filter und Niederschlag auf. Zum Verdampfen des Broms wird diese Lösung eingengt und zwar nur solange, wie erkennbar Bromdämpfe entweichen. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird in einen 10ml-Meßkolben überführt. Im Becherglas verbliebene Reste wer-

den mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgespült und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit 20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS (C_2H_2 /Luft- bzw. C_2H_2/N_2O -Flamme) bestimmt. Die Eichung erfolgt durch Verwendung von matrixhaltigen und matrixfreien Spurenvergleichslösungen, die nach Vorgabe der Matrix- und Spurendotierungen entsprechend der obigen Vorschrift erstellt wurden.

7.5.2 Arbeitsvorschrift II Analyse von Feinsilber

10,0g Silber werden unter Erwärmen in 20ml Salpetersäure (65%ig) gelöst und die nitrosen Gase anschließend verkocht. Nach Abkühlen der Lösung wird diese mit Wasser auf das Fällungsvolumen von 200ml aufgefüllt. Anschließend werden dieser Lösung unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s 2,5ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6) zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird unter Verwenden einer zerlegbaren Hahn'-schen Nutsche aus Glas sofort über ein Cellulosenitratfilter (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu m$, $\varnothing$ 50mm) abfiltriert und dreimal mit je 10-15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 25ml-Becherglas 5,0ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) gegeben. Unter leichtem Erwärmen lösen sich Filter und Niederschlag auf, gleichzeitig verdampft das überschüssige Brom. Das erkaltete Spurenkonzentrat wird anschließend in einen 10ml-Meßkolben überführt (s. Anmerkung). Im Becherglas verbliebene Reste werden mit Hilfe einer Mikroliter-Kolbenpipette mit 20%iger Bromwasserstoffsäure ausgespült und dem Konzentrat hinzugefügt. In der mit 20%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllten Lösung werden die angereicherten Spuren durch Flammen-AAS (C_2H_2/N_2O -Flamme) bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwendung von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert. Die weitere Probenbehandlung entspricht der

Vorschrift. In gleicher Weise wurden zusätzlich vier matrixfreie Spurenvergleichslösungen erstellt.

Anmerkung:

Aus der anfangs klaren Lösung kristallisiert beim Abkühlen bzw. Auffüllen der Lösung ein gelber Niederschlag aus.

7.5.3 Arbeitsvorschrift III Analyse von Reinstkupfer

10,0g Kupferpulver werden nach Anfeuchten mit 10ml Wasser in 20ml halbkonzentrierter und 20ml konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Säurezugabe erfolgt entsprechend der angegebenen Reihenfolge in Portionen von 5ml. Bei Erwärmen geht das Kupfer vollständig in Lösung. Nach Verkochen der nitrosen Gase wird anschließend noch soweit eingedampft, bis sich die ersten Kristallisationskeime bilden. Den noch warmen Proben werden dann 100, 200, 300, 400 bzw. 500ml 1 M Salpetersäure zugesetzt. Nach dem Erkalten erfolgt unter intensivem Rühren (Rührwerk, 800UpM, Glasrührer) innerhalb von 15s die kontinuierliche Zugabe von 2ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6). Der erhaltene Niederschlag wird über ein in eine zerlegbare Hahn'sche Nutsche aus Glas eingelegtes Glasfasertilter (Schleicher & Schüll, Nr.6, Ø 55mm) abfiltriert (s. Anmerkung) und dreimal mit 10-15ml Wasser gewaschen. Zu Filter und Niederschlag werden im 150ml-Becherglas bei gleichzeitigem Spülen des Oberteils der Nutsche 3ml Salpetersäure (65%ig) und 7ml Salzsäure (38%ig) sowie 2ml Königswasser gegeben. Man dampft anschließend in Gegenwart des Filters die Probe bis auf ein Volumen von etwa 0,5ml ein, nimmt mit 4ml halbkonzentrierter Salzsäure wieder auf und erhitzt kurz zum Sieden. Nach Entnehmen des Glasfaserfilters wird dieses erneut mit 3ml halbkonzentrierter Salzsäure erwärmt, mit 2ml halbkonzentrierter Salzsäure abgespült und gründlich mit einer Kunststoffpinzette ausgedrückt. Die Lösungen werden in einem 10ml-Meßkolben vereinigt und mit halbkonzentrierter Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt. Um Glasfaserreste zu entfernen, werden die Lösungen vor der Messung kurz zentrifugiert. Die

angereicherten Spuren werden durch Flammen-AAS (C_2H_2 /Luft-Flamme) bestimmt.

Die Eichung erfolgt nach der Standard-Additionsmethode unter Verwendung von vier weiteren nach obiger Vorschrift behandelten Proben. Die gefällten Kollektoren werden dazu vor dem Auflösen mit steigenden Spurengehalten dotiert und nach der Arbeitsvorschrift behandelt.

Anmerkung:

Wegen des arbeitsaufwendigen Lösens des am und im Glasfaserfilter haftenden Kollektors hat sich bei nachfolgenden Arbeiten die Verwendung von Cellulosenitratfiltern (Schleicher & Schüll, AE 97/1, Porengröße $3\mu m$, $\varnothing$ 50mm) als günstig erwiesen, die einschließlich Kollektor gut in 5ml Brom/Bromwasserstoffsäure (Lösung B, Kap.7.5.7) lösbar sind.

7.5.4 Arbeitsvorschrift IV **Analyse von Kupferstein**

1g des Probenmaterials werden im 100ml-Becherglas mit 8ml halbkonzentrierter Schwefelsäure versetzt und zunächst nur geringfügig erwärmt, danach aber wird die Lösung bis zum Rauchen der Schwefelsäure eingedampft, dann sofort vorsichtig schrittweise mit 3ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und erneut abgeraucht. Dabei scheidet sich eine größere Niederschlagsmenge ab, die durch Zugabe von 50ml Wasser zur erkalteten Probe unter Erwärmen gelöst wird. Nach Überführen der erkalteten Lösung in ein 250ml-Becherglas und Verdünnen auf das Fällungsvolumen von 200ml erfolgt ohne weitere pH-Einstellung der Zusatz von 25ml Natriumtetrahydridoboratlösung (Lösung A, Kap.7.5.6). Die weitere Arbeitsweise entspricht der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kap.4.2.2.1).

7.5.5 Arbeitsvorschrift V

Analyse von Bleiglas

Die Probenvorbereitung für die Analyse von Bleiglas beinhaltet drei separate Arbeitsgänge: Zerkleinerung, Aufschluß und Anreicherung. Die notwendigen Teilarbeitsschritte werden in der Reihenfolge ihrer Durchführung nachfolgend aufgeführt.

a) Zerkleinerung

1. Vorreinigung des mit einem Hartplastikhammer grob zerkleinerten Probegutes mit 70ml heißem Königswasser (etwa 20min.)
2. Mehrfaches Spülen mit dest. und anschließend mit bidest. Wasser
3. Aufheizen des gesamten Probegutes in einem Quarztiegel (im Simon-Müller-Ofen bei 850°C; Dauer: 3 min.)
4. Sofort nach Entnahme aus dem Tiegelofen wird das gesamte Glasmaterial in etwa 150ml kaltem (Raumtemperatur) Wasser abgeschreckt (Stürzen des Quarztiegels, so daß Glas spontan ins Wasser fällt → starke Rißbildung)
5. Dieses Glas wird anschließend in mehrere Lagen Polyethylenfolie eingeschweißt und mit einem Hartplastikhammer zerschlagen.
6. Durch Sieben wird sichergestellt, daß das gesamte Glasmaterial nach dem Zerschlagen eine Korngröße von < 5mm besitzt. Auf diese Korngröße ist der Reagenzienverbrauch für den Löseprozeß abgestimmt.
7. Reinigung des Glasgranulats in 50ml warmem Königswasser (~20 min.)
8. Waschen mit dest. und bidest. Wasser
9. Oberflächenreinigung (Abätzen) mit 100ml 12-15%iger Fluorwasserstoffsäure (etwa 5 min.)
10. Waschen des Probegutes mit bidestilliertem Wasser bis das Waschwasser den Neutralpunkt erreicht.
11. Das feuchte Granulat wird durch zweimaliges Waschen mit je 30ml Aceton von Restfeuchtigkeit befreit.
12. Nach Trocknen des Glasgranulats im Wasserstrahlvakuum kann das Probenmaterial für den Aufschluß eingewogen werden.

b) Aufschluß

1. Je 4,5g Probegut in 70ml-Teflonbecher einwiegen
2. Dotieren der Spuren
3. Zugabe von 20ml Fluorwasserstoffsäure (~38%ig, Riedel - de Haën)
4. Die Probenbecher werden mit einem Teflondeckel verschlossen, sie bleiben so über Nacht stehen
5. Am nächsten Morgen fügt man 5ml 65%ige HNO_3 (isotherm dest.) zu; diese Zugabe erfolgt erst zu diesem Zeitpunkt, um eine Verdünnung der Fluorwasserstoffsäure ("Desaktivierung") zu vermeiden, aber auch, um eine "Passivierung" seitens der Salpetersäure auszuschließen.
6. Die Proben werden im Al-Heizblock zum Austreiben des SiF_4 sowie der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure auf etwa 150°C aufgeheizt. Man erhält nach etwa 2,5 Stunden einen trockenen Rückstand.
7. Erneute Zugabe von 5ml HNO_3 (65%ig, isotherm dest.), um gebildete Fluoride zu zerstören
8. Erneutes Abrauchen bis zur Trockne (Dauer: ~1h)
9. Die Teflonbecher werden aus dem Heizblock genommen und der Rückstand mit 40ml bidest. Wasser aufgenommen
10. Die Proben werden auf der Heizplatte aufgekocht, zur siedenden Lösung wird dann 1ml HNO_3 (65%ig) gegeben. Verbliebene, nicht zerstörte Reste von PbF_2 gehen klar in Lösung
11. Die heißen Lösungen werden in 250ml-Bechergläser überführt und die Teflonbecher mehrfach mit bidest. Wasser nachgespült.

c) Anreicherung

Nach Abkühlen der Lösungen wird mit Wasser auf das Fällungsvolumen von 200ml aufgefüllt. Die weitere Vorgehensweise entspricht der Arbeitsvorschrift für Blei-Metall (Kap.4.4.2.1).

7.5.6 Lösung A (NaBH_4 -Lösung)

2%ige Lösung von Natriumtetrahydridoborat (NaBH_4) in 0,01M Natronlauge (jeweils frisch ansetzen).

7.5.7 Lösung B (Brom/Bromwasserstoffsäure)

4ml Brom werden in einen 100ml-Meßkolben gegeben und mit 65%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt.

7.5.8 Meßbedingungen für die Bestimmung der Metallspuren durch Atomabsorption

Die angegebenen Meßparameter beziehen sich auf die Bestimmung von Spurengehalten bis zu der jeweils angegebenen oberen Grenze des Untersuchungsumfangs. Sie sind bei gegenüber den tabellierten Spurengehalten abweichenden Gehalten gegebenenfalls hinsichtlich Wellenlänge, Skalendehnung, Brennerposition und Schreibereinstellung entsprechend zu variieren.

Die Sn-Bestimmung erfolgte mit dem Gerätetyp PE 4000 (Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen), während alle übrigen Messungen mit dem Gerät AA 6 (Varian, Darmstadt) ausgeführt wurden. Alle Messungen wurden mit Untergrundkompensation und unter Anwendung der Injektionsmethode (121) durchgeführt.

Injektionsvolumen : 100 μ l
Ansaugrate : 4,8-5,3 ml/min

Element	Wellen- länge [nm]	Spalt [nm]	Lampen- strom [mA]	Meß- bereich [µg/ml]	Skalen- dehnung	Flamme
Ag	338,3	0,2	2,0	→ 5	× 10	C ₂ H ₂ /Luft
Au	242,8	0,2	4,0	→ 5	× 10	C ₂ H ₂ /Luft
Bi	223,1	0,2	5,0	→ 10	× 15	C ₂ H ₂ /Luft
Cd	228,8	0,2	6,0	→ 5	× 13	C ₂ H ₂ /Luft
Co	240,5	0,2	5,0	→ 50	× 8	C ₂ H ₂ /Luft
Cu	327,4	0,2	3,0	→ 10	× 10	C ₂ H ₂ /Luft
Fe	248,3	0,2	5,0	→ 30	-	C ₂ H ₂ /Luft
In	303,9	0,2	7,0	→ 20	× 12	C ₂ H ₂ /Luft
Mn	279,5	0,2	4,0	→ 10	× 15	C ₂ H ₂ /Luft
Ni	232,0	0,2	3,5	→ 50	-	C ₂ H ₂ /Luft
Pb	217,0	1,0	6,0	→ 5	× 15	C ₂ H ₂ /Luft
Pd	244,8	0,2	5,0	→ 5	× 10	C ₂ H ₂ /Luft
Pt	266,0	0,2	5,0	→ 10	× 35	C ₂ H ₂ /Luft
Sn	224,6	0,2(H)	30,0	→ 40	× 4	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Tl	276,8	0,2	6,0	→ 10	× 10	C ₂ H ₂ /Luft

8. LITERATURVERZEICHNIS*

1. Walden, P. Drei Jahrtausende Chemie
Wilhelm Limpert-Verlag, Berlin 1944
2. Krätz, O. Historische chemische und physikalische
Versuche
Aulis Verlag, Köln 1979
3. Brdička, R. Grundlagen der Physikalischen Chemie
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1970
4. Autorenkollektiv Analytikum
VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie, Leipzig 1972
5. Hahn, O
Imre, L. Z. Phys. Chem., Abt. A
144, 161-186 (1929)
6. Lottermoser, A. J. Prakt. Chem.
72, 39-56 (1905)
7. Lottermoser, A. J. Prakt. Chem.
73, 374-382 (1905)
8. Nernst, W. Z. Phys. Chem., Stöchiom., Verwandt-
schaftsl.
8, 110-139 (1891)
9. Doerner, H.A.
Hoskins, W.M. J. Am. Chem. Soc.
47, 662-675 (1925)
10. Bock, R. Methoden der Analytischen Chemie -
Band 1, Verlag Chemie, Weinheim 1980
11. Jackwerth, E.
Schmidt, W. Fresenius' Z. Anal. Chem.
225, 352-362 (1967)
12. Meyer, J. Fresenius' Z. Anal. Chem.
231, 241-252 (1967)
13. Meyer, J. Fresenius' Z. Anal. Chem.
219, 147-160 (1966)
14. Jackwerth, E.
Townshend, A. Pure Appl. Chem.
in Vorbereitung
15. Berndt, H.
Messerschmidt, J. Fresenius' Z. Anal. Chem.
299, 28-32 (1979)

* Alle Titelnkürzungen entsprechen dem Chemical Abstracts Service Source Index [CASSI].

16. Brüggerhoff, S. Fresenius' Z. Anal. Chem.
Jackwerth, E. 311, 252-258 (1982)
Raith, B.
Stratmann, A.
Gonsior, B.
17. Lieser, K.H. Pure Appl. Chem.
 51, 1503-1517 (1979)
18. Jackwerth, E. Fresenius' Z. Anal. Chem.
Lohmar, J. 266, 1-8 (1973)
Wittler, G.
19. Schlesinger, H.I. J. Am. Chem. Soc.
Brown, H.C. 75, 199-204 (1953)
Hoekstra, H.R.
Rapp, L.R.
20. Brown, H.C. Angew. Chem.
 92, 675-683 (1980)
21. Gaylord, N.G. J. Chem. Educ.
 34, 367-374 (1957)
22. Firmenschrift Sodium Borohydride (1979)
 VENTRON Corporation, Massachusetts
 (USA)
23. Handbook of Chemistry and Physics
 55. Edition, CRC Press, Cleveland,
 Ohio 1974/75
24. Klein, H.G. Metallpraxis
 9, 345-352 (1971)
25. Stockmayer, W.H. J. Am. Chem. Soc.
Rice, D.W. 77, 1980-1983 (1955)
Stephenson, C.C.
26. Khain, V.S. J. Anal. Chem. USSR., Engl. Transl.
 36(5), 683-699 (1981)
27. Brown, H.C. J. Am. Chem. Soc.
Subba Rao, B.C. 78, 2582-2588 (1956)
28. Jensen, E.H. A Study On Sodium Borohydride
 Nyt Nordisk Forlag, Copenhagen 1954
29. Valsiuniene, J. Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B.
Zielys, H. 1976, (2), 13-21
Prokopchik, A.Y. Chem. Abstr. 85, 164322 n (1976)
30. Miller, R.G. U.S.-Patent 3.671.291 (1972)
Cavitt, R.L. Chem. Abstr. 77, 78794 w (1972)

31. Rozovskis, G. Chem. Abstr. 77, 23789 t (1972)
32. McBride, D.G.
Vlasak, G.P. J. Electrochem. Soc.
118, 2055-2058 (1971)
33. Valsiuniene, J.
Levickas, E.
Kimtiene, D.
Prokopcikis, A. Chem. Abstr. 77, 23791 n (1972)
34. Buzinova, V.P. Izv. Akad. Nauk Mold. SSR,
Ser. Fiz.-Tekh. Mat. Nauk 1972, (3),
84-85
Chem. Abstr. 79, 20123 b (1973)
35. Vaskelis, A.
Diemontaite, O. Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B
1975, (4), 23-30
Chem. Abstr. 84, 154201 n (1976)
36. Okinaka, Y. J. Electrochem. Soc.
120, 739-744 (1973)
37. Okinaka, Y.
Sard, R.
Wolowodiuk, C.
Craft, W.H.
Retajczyk, T.F. J. Electrochem. Soc.
121(1), 56-62 (1974)
38. Vaskelis, A.
J. Jaciauskiene Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B
1972, (4), 3-14
Chem. Abstr. 78, 127590 h (1973)
39. Vaskelis, A.
J. Jaciauskiene Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B
1972, (5), 13-22
Chem. Abstr. 78, 91706 j (1973)
40. Vaskelis, A.
J. Jaciauskiene Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B
1972, (6), 3-9
Chem. Abstr. 79, 26449 j (1973)
41. Berzins, T. U.S.-Patent 3.045.334 (1962)
42. Valsiuniene, J.
Prokopcikis, A. Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B
1972, (1), 19-26
Chem. Abstr. 77, 78564 w (1972)
43. Niederprüm, H. Angew. Chem.
87, 652-658 (1975)
44. Klein, H.G.
Niederprüm, H.
Horn, E.M. Metalloberfläche - Angew. Elektrochem.
25(9), 305-317 (1971)
45. Warf, J.C.
Schaltegger, K.H. U.S.-Patent 2.726.170 (1955)

46. Levy, A. Ind. Eng. Chem.
Brown, J.B. 52, 211-214 (1960)
Lyons, C.J.
47. Wade, R.C. Catal. Rev.-Sci. Eng.
Holah, D.G. 14(2), 211-246 (1976)
Hughes, A.N.
Hui, B.C.
48. Zeblisky, R.J. U.S.-Patent 3.485.643 (1969)
Schneble, F.W.
McCormack, J.F.
49. Bulloch, D.K. U.S.-Patent 3.082.079 (1963)
Thomas, D.S.
50. July, T.F. Process Eng. (London)
1975, (Feb.), 123
Chem. Abstr. 83, 151770 r (1975)
51. Brown, H.C. J. Am. Chem. Soc.
Brown, C.A. 84, 1493-1494 (1962)
52. Schlesinger, H.I. J. Am. Chem. Soc.
Broew'n, H.C. 75, 215-219 (1953)
Finholt, A.E.
Gilbreath, J.R.
Hoekstra, H.R.
Hyde, E.K.
53. Pecsok, R.L. J. Am. Chem. Soc.
75, 2862-2864 (1953)
54. Kreevoy, M.M. J. Am. Chem. Soc.
Hutchins, J.E.C. 94, 6371-6376 (1972)
55. Mochalov, K.N. Dokl. Akad. Nauk SSR
Khain, V.S. 162(3), 613-616 (1965)
Gil'manshin, G.G. Chem. Abstr. 63, 17204 e (1965)
56. Kilpatrick, M. J. Am. Chem. Soc.
McKinney, C.D. 72, 54-74-5476 (1950)
57. Khain, V.S. Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Transl.
Antsygina, N.N. 15(8), 1137-1140 (1970)
Shchuka, V.N.
Grebenshchikova, L.K.
58. Morris, D.F.C. J. Less-Common Met.
Ritter, T.J. 59, P73-P82 (1978)
59. Milazzo, G. Elektrochemie I
Birkhäuser Verlag, Basel 1980

- | | | |
|-----|---|---|
| 60. | Toffaletti, J.
Savory, J. | Anal. Chem.
<u>47</u> , 2091-2095 (1975) |
| 61. | Bogonostsev
Timofeeva, G.P. | Tr. Kazan. Inzh.-Stroit. Inst.
<u>1967</u> (8), 142-144
Chem. Abstr. <u>74</u> , 37951 q (1971) |
| 62. | Hohnstedt, L.F.
Miniatas, B.O.
Waller, M.C. | Anal. Chem.
<u>37</u> (9), 1163-1164 (1965) |
| 63. | Mochalov, K.N.
Ostryakova, T.A.
Tremasov, N.V. | Tr. Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst.
<u>1969</u> , 40(1), 186-190
Anal. Abstr. <u>20</u> , 3840 (1971) |
| 64. | Schaeffer, G.W.
Waller, M.C.
Hohnstedt, L.F. | Anal. Chem.
<u>33</u> (12), 1719-1722 (1961) |
| 65. | Michaelson, A.S. | International Symposium on Analytical
Chemistry in the Exploration, Mining
and Processing of Materials
Johannesburg 1976 |
| 66. | Kramer, M.E. | Dissertation
Saint Louis University (1954), USA |
| 67. | Brown, H.C.
Boyd, A.C. | Anal. Chem.
<u>27</u> , 156-158 (1955) |
| 68. | Mal'tseva, N.N.
Sterlyadkina, Z.K.
Erusalimchik, I.G.
Mikheeva, V.I. | Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Transl.
<u>24</u> (3), 459-461 (1979) |
| 69. | Schlesinger, H.I.
Brown, H.C. | U.S.-Patent 2.461.661 (1949) |
| 70. | Prokopcikas, A.
Salkauskiene, J. | Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B
<u>1971</u> (3), 117-122
Chem. Abstr. <u>76</u> , 63968 m (1972) |
| 71. | K.N. Mochalov
Bashkistrova, T.I. | Zavod. Lab.
<u>1969</u> , 35(7), 795
Chem. Abstr. <u>72</u> , 74415 x (1970) |
| 72. | Svata, M.
Jindra, J. | Collect. Czech. Chem. Commun.
<u>1970</u> , 35(2), 692-696
Chem. Abstr. <u>72</u> , 95972 s (1970) |
| 73. | Schnepfe, M.M.
Grimaldi, F.S. | Talanta
<u>16</u> , 591-595 (1969) |
| 74. | Jansen, A.
Umland, F. | Fresenius' Z. Anal. Chem.
<u>251</u> , 101-107 (1970) |

90. Paul, R.
Buisson, P.
Joseph, N. Ind. Eng. Chem.
44, 1006-1010 (1952)
91. Mal'tseva, N.N.
Sterlyadkina, Z.K.
Mikheeva, V.I. Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Transl.
11(4), 392-396 (1966)
92. Mochalov, K.N.
Tremasov, N.V.
Shifrin, Kh.V. Tr. Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst.
33, 95-102 (1964)
Chem. Abstr. 64, 18930 g (1966)
93. Hofer, L.J.E.
Shultz, J.F.
Panson, R.D.
Anderson, R.B. Inorg. Chem.
3(12), 1783-1785 (1964)
94. Frangulyan, G.D.
Mal'tseva, N.N.
Sterlyadkina, Z.K.
Polkovnikov, B.D. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.
(Engl. Transl.)
21, 2099-2102 (1972)
95. Maybury, P.C.
Mitchell, R.W.
Hawthorne, M.F. J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1974, 534-535
96. Sterlyadkina, Z.K.
Mal'tseva, N.N.
Frangulyan, G.D.
Polkovnikov, B.D.
Bakulina, V.M. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem.
Sci. (Engl. Transl.)
21, 1200-1204 (1972)
97. Gmelins Handbuch der Anorganischen
Chemie
57, Tl. B, Lfg. 3, S.768-771
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1966)
98. Brown, C.A. J. Org. Chem.
35(6), 1900-1904 (1970)
99. Massmann, H.
El Gohary, Z.
Gücer, S. Spectrochim. Acta
31B, 399-409 (1976)
100. Höhn, R.
Jackwerth, E. Anal. Chim. Acta
85, 407-410 (1976)
101. Massmann, H. Persönliche Mitteilung
102. Gmelins Handbuch der Anorganischen
Chemie
58, Tl. A, Erg.-B., S.319
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1961)
103. Heinzmann, S.W.
Ganem, B. J. Am. Chem. Soc.
104, 6801-6802 (1982)

104. Pratt, J.M. Chem. Commun.
Swinden, G. 1969, 1321-1322 (1969)
105. Bubnov, K.I. Chem. Abstr. 73, 58794 k (1970)
Popov, G.P.
106. Freitag, W.O. J. Appl. Phys.
Sharp, T.A. 50(11), 7801-7803 (1979)
Baltz, A.
Suchodolski, V.
107. Volkov, V.V. Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Transl.
Myakishev, K.G. 15(10), 1394-1396 (1970)
Valov, P.M.
Kaplin, D.F.
108. Merck, E. Komplexometrische Bestimmungsmethoden
mit Titriplex (Firmenschrift)
Darmstadt
109. Baumgardt, B. Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Analytische Chemie
Vertiefungsausbildung WS 1980/81
110. Ismeier, M. Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Analytische Chemie
Vertiefungsausbildung WS 1981/82
111. Yoe, J.H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.
Jones, A.L. 16, 111-115 (1944)
112. Job, P. Ann. Chim. (Paris)
Ser. 10(9), 113-134 (1928)
113. Job, P. Ann. Chim. (Paris)
Ser. 11(6), 97-144 (1936)
114. Asmus, E. Fresenius' Z. Anal. Chem.
183, 321-333, 401-412 (1961)
115. ASTM-Kartei
International Centre for Diffraction
Data 1981
Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A.
116. J. Berzelius Ann. Chem. Pharm.
49, 247-264 (1844)
117. Gmelins Handbuch der Anorganischen
Chemie
60, Tl. A, S.1221
118. W.W. Russell J. Am. Chem. Soc.
O.C. Bacon 54, 54-71 (1932)

119. Mikheeva, V.I.
Mal'tseva, N.N.
Kuvshinnikov, I.M. Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)
11(9), 1071-1073 (1966)
120. Kiessling, R. Angew. Chem.
64, 483 (1952)
121. Berndt, H. Spectrochim. Acta
Jackwerth, E. 30B, 169-177 (1975)

L e b e n s l a u f

Name	: Musaick
Vorname	: Klaus
Geburtsdatum	: 23. November 1947
Geburtsort	: Witten
Eltern	: Martha und Otto Musaick
Staatsangehörigkeit	: deutsch
Familienstand	: verheiratet, seit dem 22.06.1979 mit Petra Weiß aus Witten Tochter Lena, geboren am 10.07.1984

Schul Ausbildung:

April 1954 - Febr. 1958	Ev. Volksschule (Crengeldanz-Schule Witten)
März 1958 - März 1964	Städt. Realschule Witten Abschluß "Mittlere Reife"
Nov. 1967 - Jan. 1970	Westfalen-Kolleg Dortmund Abschluß "Hochschulreife"

Hochschulausbildung:

April 1970	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
Okt. 1972	Vordiplomprüfung
Nov. 1977	Diplomhauptprüfung
Jan. 1978 - März 1984	Anfertigung der Doktorarbeit als wissen- schaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Mikro- und Spurenanalyse der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

Berufsausbildung:

April 1964 - Sept. 1967	Lehre als Chemielaborant Abschluß "Chemielaborant (Eisen und Metall)"
-------------------------	---

Berufstätigkeit:

Okt. 1967	Chemielaborant
Sept. 1976 - Okt. 1981	Auftragslehrkraft für "Chemie" am Albert-Martmöller- und am Schiller-Gymnasium in Witten
April 1984	Beginn der Tätigkeit als Chemiker bei der Rheinischen Energie AG, Köln

